

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 1 8 9 0 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 1 8 9 0 9]

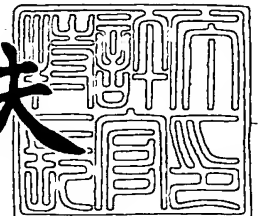
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 A000304344
【提出日】 平成15年 9月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03C 1/12
G03C 1/047

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 河上 洋

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 井浜 三樹男

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 鈴木 毅

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100058479
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴江 武彦
【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】
【識別番号】 100091351
【弁理士】
【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】
【識別番号】 100088683
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】
【識別番号】 100108855
【弁理士】
【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

【選任した代理人】
【識別番号】 100084618
【弁理士】
【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】
【識別番号】 100092196
【弁理士】
【氏名又は名称】 橋本 良郎

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 65480
【出願日】 平成15年 3月11日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 88838
【出願日】 平成15年 3月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水、分散媒及びハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤において、前記分散媒にはアミノ基修飾ゼラチンが含まれており、かつ前記ハロゲン化銀粒子には、その表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子が含まれることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤。

【請求項 2】

前記分散媒中でアミノ基修飾ゼラチンが占める比率が 5 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項 3】

前記のアミノ基修飾ゼラチンが、アミノ基 1 個が化学修飾された際にカルボキシル基（-COOH 基）1 個が導入されたゼラチンであり、かつアミノ基の化学修飾率が 15 % 以上 100 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項 4】

前記の請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が実質的にアニオン性界面活性剤を含有しない水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 5】

前記の請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が実質的に有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 6】

前記の請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が、該カチオン性増感色素濃度が 1 質量 % 以上の水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン化銀乳剤及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン化銀乳剤、及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、高感度でかつ保存時に発生するカブリの上昇が小さいハロゲン化銀乳剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために多大な努力がなされてきた。ハロゲン化銀写真乳剤では、ハロゲン化銀粒子表面に吸着した増感色素が感材に入射した光を吸収し、その光エネルギーをハロゲン化銀粒子に伝達することによって感光性を得ている。従ってハロゲン化銀の分光増感においては、多量の増感色素をハロゲン化銀粒子に吸着させて光吸収率を増加させ、ハロゲン化銀へ伝達される光エネルギーを増大させることで、分光感度の高感度化が達成され则认为られる。

【0003】

そのため近年、ハロゲン化銀粒子の形状を単位体積当りの表面積が大きい平板粒子とした乳剤が常用されるようになってきているが、この思想は当業界では公知である（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

粒子の表面積を増大させるためには平板粒子の粒子厚みを薄くしていく必要があるが、このことは粒子の形状安定性、光散乱、粒子サイズの単分散性にとっては不利な方向であり、感度向上を阻害する非効率が生じ易い方向であると考えられる。粒子厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以下の領域では、粒子厚みを薄くしても表面積を増大させたことに対応した感度向上が容易には果たせない現状があるが、その原因は前述した事柄と関連があると思われる。

【0005】

一方、従来ハロゲン化銀粒子上に単層で吸着させていた増感色素を、複数の層で吸着（以下「多層吸着」という）させることで、単位表面積あたりにのせる増感色素量を増加せよという考え方が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。この方法では粒子厚みを極端に薄くする必要がなくなるので、前述した形状安定性、光散乱、粒子サイズの単分散性の劣化による非効率を回避しやすい。

【0006】

但し、増感色素を安定に多層吸着させて、かつ吸収した光エネルギーを効率良くハロゲン化銀粒子に伝達させるようにすることは容易ではないため、このことに関わる検討が数多くなされるようになった。特に、近年、特定のカチオン性の色素とアニオン性の色素の組合せによる多層吸着を用いた高感度化が試みられている（例えば、特許文献3～6参照。）。）。

【0007】

しかし、これらの方法は、ハロゲン化銀粒子に直接吸着した1層目増感色素とこれらの上に形成される色素層との間の相互作用が弱く、期待した感度が得られていない。

【0008】

この問題を解決するために、増感色素を、界面活性剤を用いた分散物もしくは、油滴分散物の形態で添加することが開示されている（例えば、特許文献7参照。）。しかしながら、この方法を用いても、上記問題点の改善レベルは不十分である。

【特許文献1】米国特許第4,956,269号明細書

【特許文献2】特開平10-239789号公報

【特許文献3】特開2000-89405号公報

【特許文献4】欧州特許出願公開第0985965A号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第1085373A号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第1199595A号明細書

【特許文献7】特開 2002-49113 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、高感度でかつ保存時に発生するカブリの上昇が小さいハロゲン化銀乳剤及びその乳剤の製造方法を提供し、それにより高感度で保存時が良好なハロゲン化銀感光材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の課題は鋭意研究を行なった結果、下記の(1)～(15)により達成されることを見出した。

【0011】

(1) 水、分散媒及びハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤において、前記分散媒にはアミノ基修飾ゼラチンが含まれており、かつ前記ハロゲン化銀粒子には、その表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子が含まれることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤。

【0012】

(2) 前記分散媒中でアミノ基修飾ゼラチンが占める比率が5%以上であることを特徴とする、前記(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0013】

(3) 前記のアミノ基修飾ゼラチンが、アミノ基1個が化学修飾された際にカルボキシル基(—COOH基)1個が導入されたゼラチンであり、かつアミノ基の化学修飾率が15%以上100%以下であることを特徴とする、前記(1)または(2)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0014】

(4) 前記の(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が実質的にアニオン性界面活性剤を含有しない水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0015】

(5) 前記の(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が実質的に有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0016】

(6) 前記の(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記ハロゲン化銀乳剤はカチオン性増感色素を含有しており、該カチオン性増感色素が、該カチオン性増感色素濃度が1質量%以上の水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0017】

(7) ハロゲン化銀全粒子の円相当径の変動係数が40%以下であり、全投影面積の70%以上がハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子で占められていることを特徴とする、前記(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0018】

(8) 前記のハロゲン化乳剤が含有する全ハロゲン化銀粒子の平均厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0019】

(9) CaまたはMgの含有量が銀1モルあたり 2×10^{-3} モル以上かつ 4×10^{-2} モル以下であることを特徴とする、前記(1)ないし(3)、(7)及び(8)のいずれか

1 に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0020】

(10) 前記(3)に記載のハロゲン化銀乳剤の製造工程において、前記のアミノ基修飾ゼラチンを脱塩工程の前に乳剤に添加することを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0021】

(11) 前記(4)ないし(6)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法において、ハロゲン化銀乳剤に含まれる全ての色素発色団の添加が完了した直後における、ハロゲン化銀乳剤中のアニオン性界面活性剤の含有量が銀1モル当り0.45g以下であることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0022】

(12) 前記(4)ないし(6)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法において、カチオン性増感色素が無機塩を含有する水系分散物の形態で添加されることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0023】

(13) 前記(4)ないし(6)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法において、カチオン性増感色素添加時のハロゲン化銀乳剤の銀量が100g/kg以上および/またはゼラチン量が90g/kg以下であることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0024】

(14) 前記の(1)ないし(3)、および(7)ないし(9)のいずれか1に記載のハロゲン化銀乳剤を、感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有する、ハロゲン化銀感光材料。

【0025】

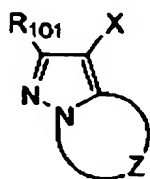
(15) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することを特徴とする、前記(14)に記載のハロゲン化銀感光材料。

【0026】

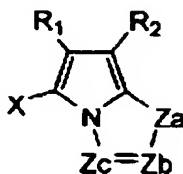
(16) 下記一般式(M)または一般式(U)の化合物を含有することを特徴とする、前記(14)に記載のハロゲン化銀感光材料。

【0027】

【化1】



(M)



(U)

【0028】

一般式(M)中、R₁₀₁は、水素原子または、置換基を表す。Zは、窒素原子を2から4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基(縮合環を含む)を有してもよい。Xは、水素原子、若しくは置換基を表す。

【0029】

一般式(U)中、Z_aは、-NH-または、-CH(R₃)-を表し、Z_b及びZ_cは、それぞれ独立して-C(R₄)=、または、-N=を表す。R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立してハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上、1.0以下の電子吸引性基を表す。R₄は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つのR₄が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。Xは、水素原子、若しくは置換基を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、色素発色団は、色素の一部の部分構造として存在する場合もあるし、色素発色団のみで色素を形成する場合もある。色素発色団を含む色素は増感色素として好ましく用いることができる。

【0031】

本発明における色素発色団について以下の発色団 (i) で説明する。

・発色団 (i)

ここで述べた発色団とは、理化学辞典 (第五版、岩波書店、1998年)、1052頁に記載されている分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えば $C=C$, $N=N$ などの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

【0032】

色素発色団として具体的には、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素 (ゼロメチンメロシアニン (シンプルメロシアニン) を含む)、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

【0033】

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのメチン色素発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキシノール色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキシノール色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0034】

これらの色素の詳細については、下記の色素文献 (ii) に記載されている。

・色素文献 (ii)

エフ・エム・ハーマー (F.M. Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社-ニューヨーク、ロンドン (1964年)、デー・エム・スターマー (D.M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社-ニューヨーク、ロンドン (1977年)、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977年、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

【0035】

さらに説明を加えると、リサーチ・ディスクロージャー (RD) 17643の23~24頁、RD 18716の648頁右欄~649頁右欄、RD 308119の996頁右欄~998頁右欄、欧州特許出願公開第0565096A1号明細書の第65頁7~10行

、に記載されているものを好ましく用いることができる。また、米国特許第 5, 7 4 7, 2 3 6 号明細書（特に第 3 0 ~ 3 9 頁）、米国特許第 5, 9 9 4, 0 5 1 号明細書（特に第 3 2 ~ 4 3 頁）、米国特許第 5, 3 4 0, 6 9 4 号明細書（特に第 2 1 ~ 5 8 頁、但し、(X I)、(X II)、(X III) に示されている色素において、 n_{12} 、 n_{15} 、 n_{17} 、 n_{18} の数は限定せず、0 以上の整数（好ましくは 4 以下）とする。）に記載されている、一般式及び具体例で示された部分構造、又は構造を持つ色素も好ましく用いることができる。

【0 0 3 6】

さらに、特開平 10-239789 号、特開平 11-133531 号、特開 2000-267216 号、特開 2000-275772 号、特開 2001-75222 号、特開 2001-75247 号、特開 2001-75221 号、特開 2001-75226 号、特開 2001-75223 号、特開 2001-255615 号、特開 2002-23294 号、特開平 10-171058 号、特開平 10-186559 号、特開平 10-197980 号、特開 2000-81678 号、特開 2001-5132 号、特開 2001-166413 号、特開 2002-49113 号、特開昭 64-91134 号、特開平 10-110107 号、特開平 10-171058 号、特開平 10-226758 号、特開平 10-307358 号、特開平 10-307359 号、特開平 10-310715 号、特開 2000-231174 号、特開 2000-231172 号、特開 2000-231173 号、特開 2001-356442 号、欧州特許出願公開第 0985965A 号、欧州特許出願公開第 0985964A 号、欧州特許出願公開第 0985966A 号、欧州特許出願公開第 0985967A 号、欧州特許出願公開第 1085372A 号、欧州特許出願公開第 1085373A 号、欧州特許出願公開第 1172688A 号、欧州特許出願公開第 1199595A 号、欧州特許出願公開第 887700A1 号、特開平 10-239789 号、特開 2001-75222 号、特開平 10-171058 号の各公報および明細書に記載されている、一般式及び具体例で示された部分構造、又は構造を持つ色素も好ましく用いることができる。

【0 0 3 7】

次に、本発明における多層吸着について説明を加える。本発明において、多層吸着とは、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が一層より多く吸着（別の表現をすると、積層）していることを意味する。

【0 0 3 8】

具体的には、例えば、分子間力を利用することで色素をハロゲン化銀粒子表面へ一層飽和被覆量より多く吸着させたり、複数の色素発色団からなる化合物（いわゆる多発色団色素化合物、又は連結型色素）（該化合物において複数の色素発色団は共役していない方が好ましい）をハロゲン化銀粒子に吸着させる方法などが挙げられ、以下に示した多層吸着関連特許 (iii) の中に記載されている。これらの中では、多層吸着が、色素発色団同士が共有結合以外の引力によって相互に結合することにより成立していることが好ましい。

【0 0 3 9】

・多層吸着関連特許 (iii)

特開平 10-239789 号、特開平 11-133531 号、特開 2000-267216 号、特開 2000-275772 号、特開 2001-75222 号、特開 2001-75247 号、特開 2001-75221 号、特開 2001-75226 号、特開 2001-75223 号、特開 2001-255615 号、特開 2002-23294 号、特開平 10-171058 号、特開平 10-186559 号、特開平 10-197980 号、特開 2000-81678 号、特開 2001-5132 号、特開 2001-166413 号、特開 2002-49113 号、特開昭 64-91134 号、特開平 10-110107 号、特開平 10-171058 号、特開平 10-226758 号、特開平 10-307358 号、特開平 10-307359 号、特開平 10-310715 号、特開 2000-231174 号、特開 2000-231172 号、特開 2000-231173 号、特開 2001-356442 号、欧州特許出願公開第 0985965A 号、欧州特許出願公開第 0985964A 号、欧州特許出願公開第 0985966A 号、欧州特許出願公開第 0985967A 号、欧州特許出願公開第 1085372A 号、欧州特許出願公開第 1085373A 号、欧州特許出願公開第 1172688A 号、欧州特許出願公開第 1199595A 号、欧州特許出願公開第 887700A1 号の各公報および明細書。

【0 0 4 0】

更に、特開平 10-239789 号、特開 2001-75222 号、特開平 10-171058 号の各特許公報に記載されている技術と併用することが好ましい。

【0 0 4 1】

本発明においてハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているとは、ハロゲン化銀粒子表面に色素発色団が一層より多く吸着したハロゲン化銀乳剤を指し、該乳剤に

添加される色素のうち、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を一層飽和被覆量とし、この一層飽和被覆量に対して色素発色団の単位面積あたりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は一層飽和被覆量を基準とした時に単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量を意味する。ここで、多発色団色素化合物の場合には、各々連結しない状態での個々の色素発色団を有する色素の色素占有面積を基準とすることができる。例えば、連結部位をアルキル基やアルキルスルホン酸基に変更した、一つの色素発色団を有する色素を挙げることができる。

【0042】

色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線、および粒子表面積から求めることが出来る。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) らのアドソープション フロム アクエアス ソリューション (Adsorption from Aqueous Solution) アドバンシーズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series) No. 17、173 ページ (1968年) などを参考にして求めることが出来る。

【0043】

色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定質量の沈殿をハロゲン化銀可溶剤と色素可溶剤に、例えばチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を用いることが出来る。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求めることも出来る。

【0044】

上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、第1054頁 (1952年) などを参考にする事が出来る。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。

【0045】

一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高い。

【0046】

ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影 (シャドー) の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠分堂新光社1970年刊、バターワース社 (Butterworths)、ロンドン、1965刊、ピー・ビー・ヒルシュ (P. B. Hirsch) らのエレクトロン マイクロスコプ オブ チン クリスタル (Electron Microscopy of Thin Crystals) を参考にする事が出来る。

【0047】

他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン (A. M. Kragin) らののジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス (The Journal of Photographic Science) 第14巻、第185頁 (1966年)、ジェイ・エフ・パディ (J. F. Paddy) のトランスアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイエティ (Transactions of the Faraday Society) 第60巻、第1325頁 (1964年)、エス・ボヤー (S. Boyer) ら

のジュナル デ シミフィジク エ デ フィジコシミ ビジョロジク (Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique) 第63巻、第1123頁 (1963年)、ダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、第1054頁 (1952年)、エイチ・ソーヴエニアー (H. Sauvenier) 編集、イー・クライン (E. Klein) らのインターナショナル・コロキウム (International Colloquium)、リエージュ (Liege)、1959年、「サイエンティフィック フォトグラフィー (Scientific Photography)」などを参考にすることができる。

【0048】

色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ 0.8 nm^2 付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を 0.8 nm^2 としておおよその吸着層数を見積もることができる。

【0049】

ハロゲン化銀粒子への色素発色団の吸着は、好ましくは1.3層以上、さらに好ましくは1.5層以上、特に好ましくは1.7層以上である。なお、上限は特にないが、10層以下が好ましく、さらに好ましくは5層以下であり、特に好ましくは3層以下である。

【0050】

本発明にかかわるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には光吸収強度が100以上、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の $1/2$ 以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは150以上、さらに好ましくは170以上、特に好ましくは200以上、であり、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。上限は特にないが、好ましくは2000以下、さらに好ましくは800以下、特に好ましくは400以下である。

【0051】

本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積あたりの色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を I_0 、該表面で色素に吸収された光量を I としたときの光学濃度 $\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$ を波数 (cm^{-1}) に対して積分した値と定義する。積分範囲は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} までである。

【0052】

前述した色素吸着量の測定を行った上で、平均で何層分の色素が無作為に選び出した20個以上の粒子について光吸収強度を測定することにより、色素が多層吸着している粒子の概ねの比率を知ることが可能である。

【0053】

色素吸着量測定により、全粒子の平均の色素吸着層数を求めることができる。一方で、以下に述べる顕微分光光度計を用いた光吸収強度の測定を行うことで、各粒子の光吸収強度の概ねの平均を求めることができる。平均の色素吸着層数／光吸収強度の概ねの平均の比を算出し、この算出値と測定対象の粒子における光吸収強度の積を求めることで、測定対象の粒子の概ねの色素吸着層数を求めることができる。

【0054】

上記より、全測定粒子の中で色素吸着層数が1を超えている粒子の比率を求めることができ、その比率が、色素が多層吸着している粒子の概ねの比率である。全投影面積に対する比率は、色素吸収強度の測定対象となった粒子の投影面積を並行して測定することにより、容易に求めることができる。本発明のハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子の比率が、全投影面積に対し70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

【0055】

光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積での測定ができる装置であり、一粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルの測定が可能である。両者の測定より吸収スペクトルを得ることができる。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトル測定の詳細については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15ページ）を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積あたりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の $1/2$ として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は 5000 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後 500 cm^{-1} 程度を含む区間の積分で構わない。

【0056】

また、光吸収強度は色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することが出来る。

【0057】

色素の振動子強度は、色素溶液の吸収面積強度（光学濃度 $\times\text{cm}^{-1}$ ）に比例する値として実験的に求めることが出来るので、1Mあたりの色素の吸収面積強度をA（光学濃度 $\times\text{cm}^{-1}$ ）、色素の吸着量をB（ mol/mol Ag ）、粒子表面積をC（ $\text{m}^2/\text{mol Ag}$ ）とすれば、次の式により光吸収強度を誤差10%程度の範囲で求めることが出来る。

【0058】

$$0.156 \times A \times B / C$$

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度（ $\text{Log}(I_0/(I_0-I))$ ）を波数（ cm^{-1} ）に対して積分した値）と実質的に同じ値が得られる。

【0059】

本発明において、色素発色団が一つである通常の色素の場合は、一層目色素とはハロゲン化銀粒子に隣接し内側に吸着している色素のことで、二層目以降の色素とは前記の吸着量測定からハロゲン化銀粒子には吸着しているが、ハロゲン化銀粒子に直接は吸着せず一層目色素に隣接した外側の色素のことである。多発色団色素化合物の場合は、一層目色素とはハロゲン化銀粒子に隣接し内側に吸着している色素発色団のことで、二層目以降の色素とは、該内側の色素発色団に隣接した外側の色素発色団のことである。

【0060】

本発明において、二層目以降の色素の吸収極大波長は一層目色素の吸収極大波長と同じか短波長であることが好ましく、両者の波長の間隔は好ましくは0nmから50nm、さらに好ましくは0nmから30nm、特に好ましくは0nmから20nmである。

【0061】

本発明において、一層目色素と二層目以降の色素の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、一層目色素の還元電位が二層目以降の色素の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、貴であることが好ましく、さらに好ましくは0.1Vを引いた値よりも貴であり、特に好ましくは一層目色素の還元電位が二層目以降の色素の還元電位よりも貴であることである。

【0062】

還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法が可能であるが、好ましくは、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーで行う場合であり、正確な値を求めることができる。なお、以上の位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーによる電位の測定法はジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス（Journal of Imaging Science）、第30巻、第27頁（1986年）に記載されている。

【0063】

また、二層目以降の色素は、ゼラチン乾膜中では発光性であることが好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらは例えば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁（1980年）及び第9巻、85頁（1981年）、及びエフ・セハエファー（F. Schaefer）著、「ダイ レーザー（Dye Lasers）」、スプリンガー（Springer）（1973年）の中に整理されている。

【0064】

二層目色素部分のみの色素のゼラチン乾膜中での発光収率は、好ましくは0.05以上であり、より好ましくは、0.1以上であり、さらに好ましくは0.2以上であり、特に好ましくは0.5以上である。

【0065】

非平衡励起エネルギー移動機構で二層目以降の色素から一層目色素へのエネルギー伝達が起こる場合には、二層目色素部分のみのゼラチン乾膜中の励起寿命は長い方が好ましい。この場合には二層目色素部分の発光収率は高くても低くても構わない。二層目色素部分のみのゼラチン乾膜中の蛍光寿命は、好ましくは10ps以上、より好ましくは40ps以上、さらに好ましくは160ps以上である。二層目以降の色素の蛍光寿命に特に上限はないが、好ましくは1ms以下である。

【0066】

二層目以降の色素の発光と一層目色素の吸収の重なりは大きいことが好ましい。二層目以降の色素の発光スペクトルを $I(\nu)$ 、一層目色素の吸収スペクトルを $a(\nu)$ としたとき、それらの積 $I(\nu) \cdot a(\nu)$ は好ましくは0.001以上であり、より好ましくは0.01以上であり、さらに好ましくは0.1以上であり、特に好ましくは0.5以上である。ここで ν は波数（ cm^{-1} ）で、それぞれのスペクトルはスペクトル面積を1に規格化している。

【0067】

二層目以降の色素の励起エネルギーの一層目色素へのエネルギー移動効率は、好ましくは10%以上、さらに好ましくは30%、特に好ましくは60%以上、最も好ましくは90%以上である。ここで二層目以降の色素の励起エネルギーとは、二層目以降の色素が光エネルギーを吸収して生成した励起状態の色素が有するエネルギーを指す。ある分子の持つ励起エネルギーが他の分子に移動する場合には励起電子移動機構、フェルスター型エネルギー移動機構（Forster Model）、デクスターエネルギー移動機構（Dexter Model）等を経て励起エネルギーが移動すると考えられているため、本研究の多層吸着系においても、これらの機構から考えられる効率よい励起エネルギー移動を起こすための条件を満たすことが好ましい。さらに、フェルスター型エネルギー移動機構を起こすための条件を満たすことが特に好ましい。フェルスター型のエネルギー移動効率を高めるためには、乳剤粒子表面近傍の屈折率を低下させることも有効である。

【0068】

二層目色素の蛍光減衰速度解析や一層目色素の蛍光の立ち上がり速度等の光励起状態のダイナミクス解析によって二層目以降の色素から一層目色素へのエネルギー移動の効率を求めることができる。

【0069】

また、二層目以降の色素から一層目色素へのエネルギー移動の効率は、二層目以降の色素励起時の分光増感効率／一層目色素励起時の分光増感効率としても求めることができる。

【0070】

本発明においては、一層目に吸着している色素はJ会合体を形成していることが好ましい。また二層目以降の色素は単量体で吸着してもH会合体のような短波長会合を形成しても良いが、特に好ましくはJ会合体を形成して吸着することである。J会合体は吸光係数が高く、吸収も鋭い点で好ましいため通常の単層吸着での分光増感においても非常に有用であるが、二層目以降の色素としても上記分光特性を持つことは非常に好ましい。しかも蛍光収率が高く、ストークスシフトも小さいため、光吸収波長の接近した一層目色素へ二

層目以降の色素の吸収した光エネルギーをフェルスター型のエネルギー移動で伝達するのにも好ましい。

【0071】

光吸収強度60、又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値 A_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。また、分光感度の最大値 S_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。

【0072】

また同様に、 A_{max} および S_{max} の80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は好ましくは20nm以上で、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは80nm以下、特に好ましくは50nm以下である。

【0073】

また同様に、 A_{max} および S_{max} の20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下、特に好ましくは120nm以下、最も好ましくは100nm以下である。

【0074】

A_{max} または S_{max} の50%の分光吸収率を示す最も長波長は好ましくは460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmである。

【0075】

また、ハロゲン化銀粒子の一層目の色素発色団による分光吸収率の最大値を示す波長を A_{1max} 、二層目以降の色素発色団による分光吸収率の最大値を示す波長を A_{2max} としたとき、 A_{1max} 及び A_{2max} が、400~500nm、又は500~600nm、又は600~700nm、又は700~1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0076】

さらに、ハロゲン化銀粒子の一層目の色素発色団による分光感度の最大値を示す波長を S_{1max} 、二層目以降の色素発色団による分光感度の最大値を示す波長を S_{2max} としたとき、 S_{1max} 及び S_{2max} が、400~500nm、又は500~600nm、又は600~700nm、又は700~1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0077】

分子間力を利用することによる色素発色団の多層吸着について説明する。該多層吸着は、ハロゲン化銀粒子表面上への色素発色団の多層吸着が共有結合以外の引力によって色素発色団同士が相互に結合することにより成立している場合を指す。

【0078】

共有結合以外の引力としてはいかなるものでも良いが、例えば、ファン・デル・ワールス(van der Waals)力(さらに細かくは、永久双極子-永久双極子間に働く配向力、永久双極子-誘起双極子間に働く誘起力、一時双極子-誘起双極子間に働く分散力に分けて表現できる。)、電荷移動力(CT)、クーロン力(静電力)、疎水結合力、水素結合力、配位結合力などが挙げられる。これらの結合力は、1つだけ利用することも、また任意のものを複数組み合わせることもできる。

【0079】

好ましくは、ファン・デル・ワールス力、電荷移動力、クーロン力、疎水結合力、水素結合力であり、さらに好ましくはファン・デル・ワールス力、クーロン力、水素結合力であり、特に好ましくはファン・デル・ワールス力、クーロン力である。

【0080】

相互に結合しているとは、これらの引力によって色素発色団が拘束されていることを意味する。別の表現で説明すると、引力のエネルギー(すなわち吸着エネルギー(ΔG))として好ましくは15kJ/mol以上、さらに好ましくは20kJ/mol以上、特に好ましくは40kJ/mol以上の場合である。上限は特にないが、好ましくは5000kJ/mol以下、さらに好ましくは1000kJ/mol以下である。

【0081】

具体的には、例えば、特開平10-239789号公報に記載されている芳香族基を持つ色素、又は芳香族基を持つカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を併用する方法、特開平10-171058号公報に記載されている多価電荷を持つ色素を用いる方法、特開平10-186559号公報に記載されている疎水性基を持つ色素を用いる方法、特開平10-197980号公報に記載されている配位結合基を持つ色素を用いる方法、特開2001-5132号公報に記載されている3核性塩基性核を持つ色素を用いる方法、特開2001-13614号公報に記載されている特定の親疎水性を持つ色素を用いる方法、特開2001-75220号公報に記載されている特定の分子内塩基型の色素を用いる方法、特開2001-75221号公報に記載されているシアニン以外の特定の色素を用いる方法、特開2001-152038号公報に記載されている特定のpKaの酸解離性基を持つ色素を用いる方法、特開2001-166413号、特開2001-323180号、特開2001-337409号の各公報に記載されている特定の水素結合基を持つ色素を用いる方法、特開2001-209143号公報に記載されている特定の蛍光量子収率を持つ色素を用いる方法、特開2001-264913号公報に記載されている特定の消色する色素を用いる方法、特開2001-343720号公報に記載されているゲル状マトリックスに含まれる色素を用いる方法、特開2002-23294号公報に記載されている特定の赤外色素を用いる方法、特開2002-99053号公報に記載されている特定の電位を持つ色素を用いる方法、欧州特許第0985964号、同0985965号、同0985966号、同0985967号、同1085372号、同1085373号、同1172688号、同1199595号の各明細書に記載されている特定のカチオン性増感色素を用いる方法などが好ましく用いられる。

【0082】

ここで、本発明において特に好ましく用いられるクーロン力を利用することによる色素発色団の多層吸着について、さらに説明する。

【0083】

クーロン力を利用することによる多層吸着においては、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いる。カチオン性増感色素とは、対イオンを除いた色素発色団の全体の荷電がプラス電荷である増感色素であり、アニオン性増感色素とは対イオンを除いた色素発色団の全体の荷電がマイナス電荷である増感色素である。

【0084】

カチオン性増感色素とアニオン性増感色素の添加順序、添加量は任意に選択できるが、好ましくは1層目の増感色素（ハロゲン化銀粒子に直接に吸着している増感色素）はアニオン性増感色素が飽和被覆量の60%以上、より好ましくは70%以上を占めている。

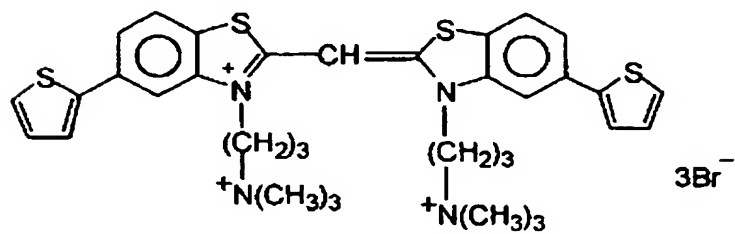
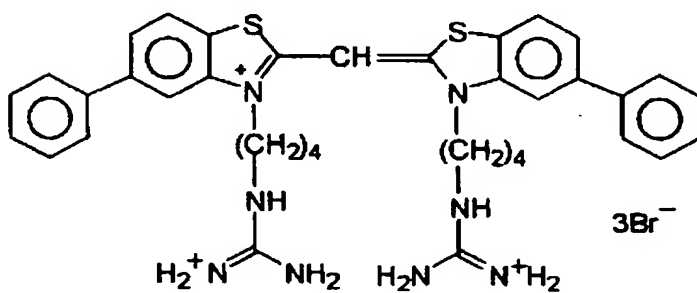
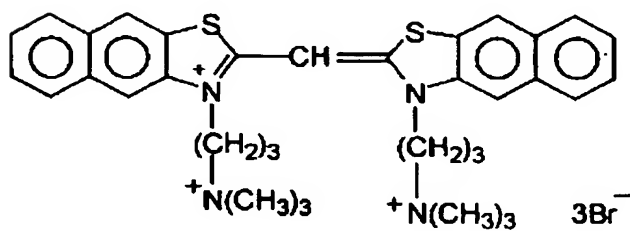
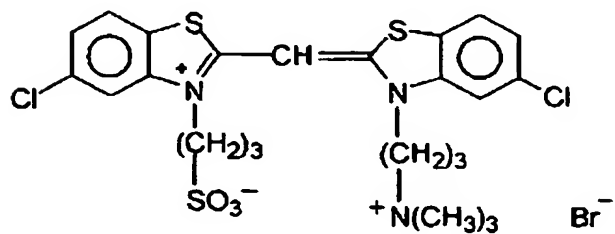
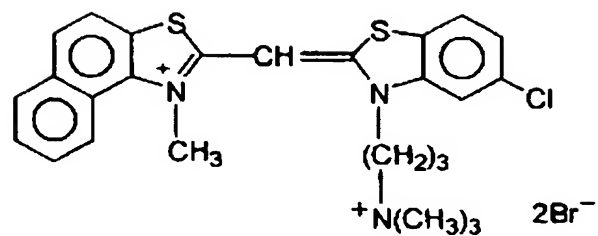
【0085】

クーロン力を利用することによる色素発色団の多層吸着においては、カチオン性増感色素の添加の形態が重要な要件となることから、以下に説明する。

【0086】

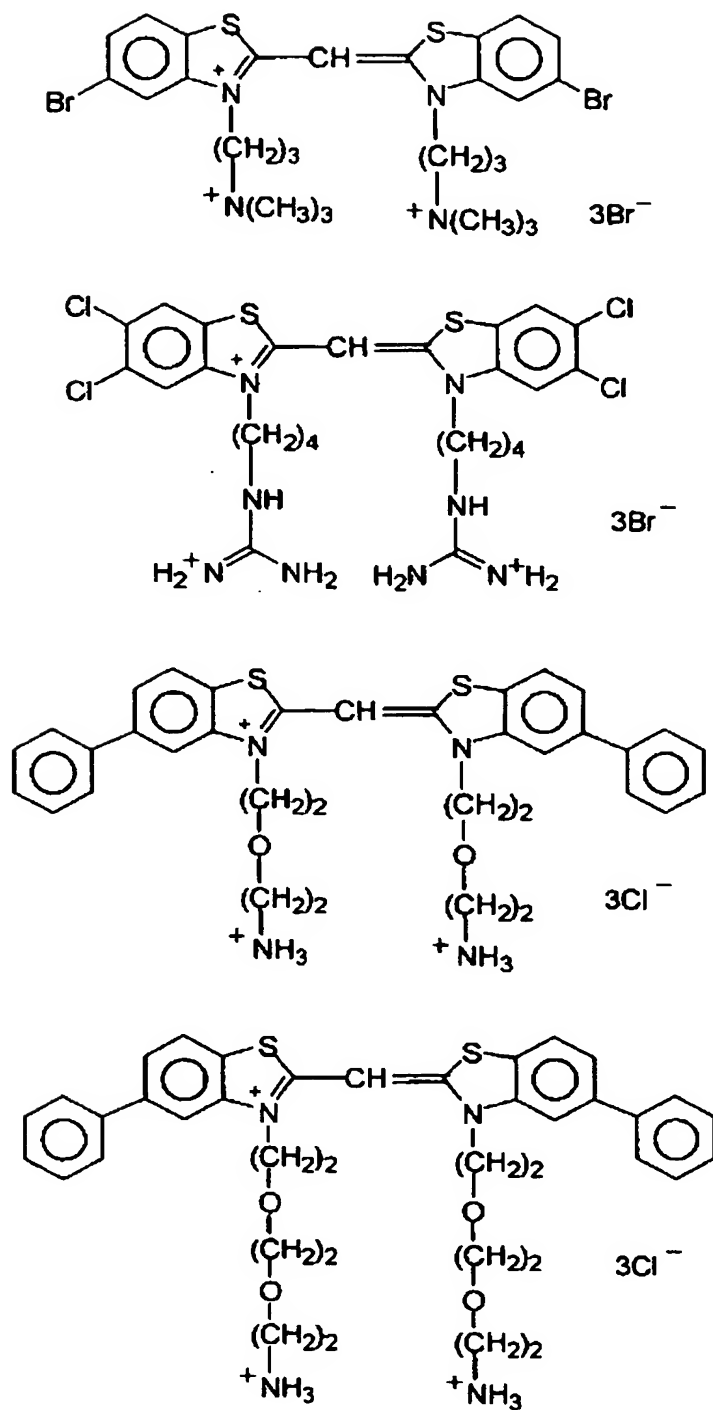
本発明で用いることができるカチオン性増感色素の具体例を以下に示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 2】



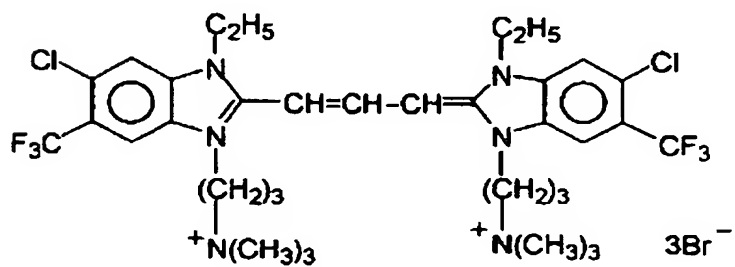
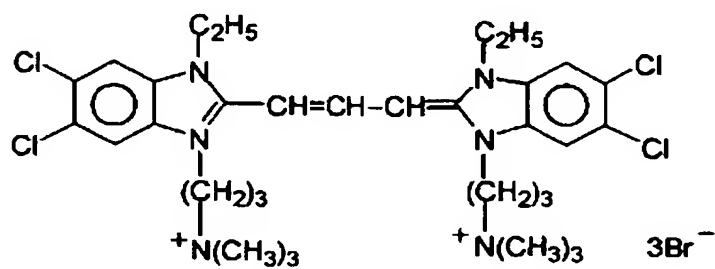
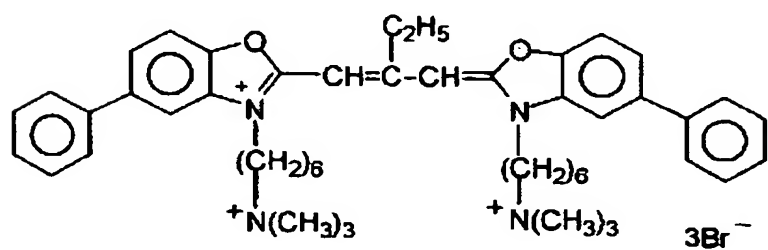
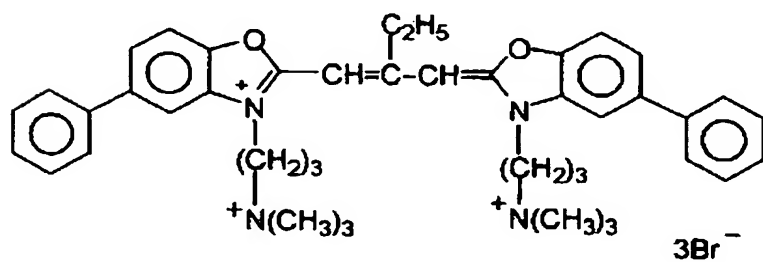
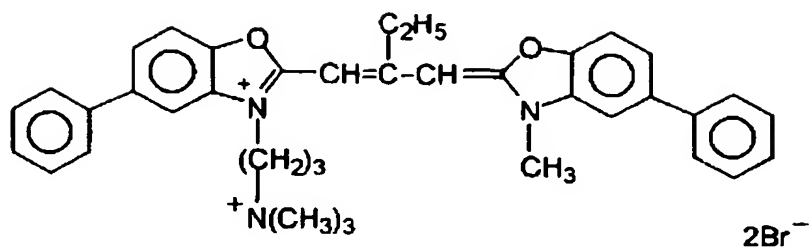
【0087】

【化 3】



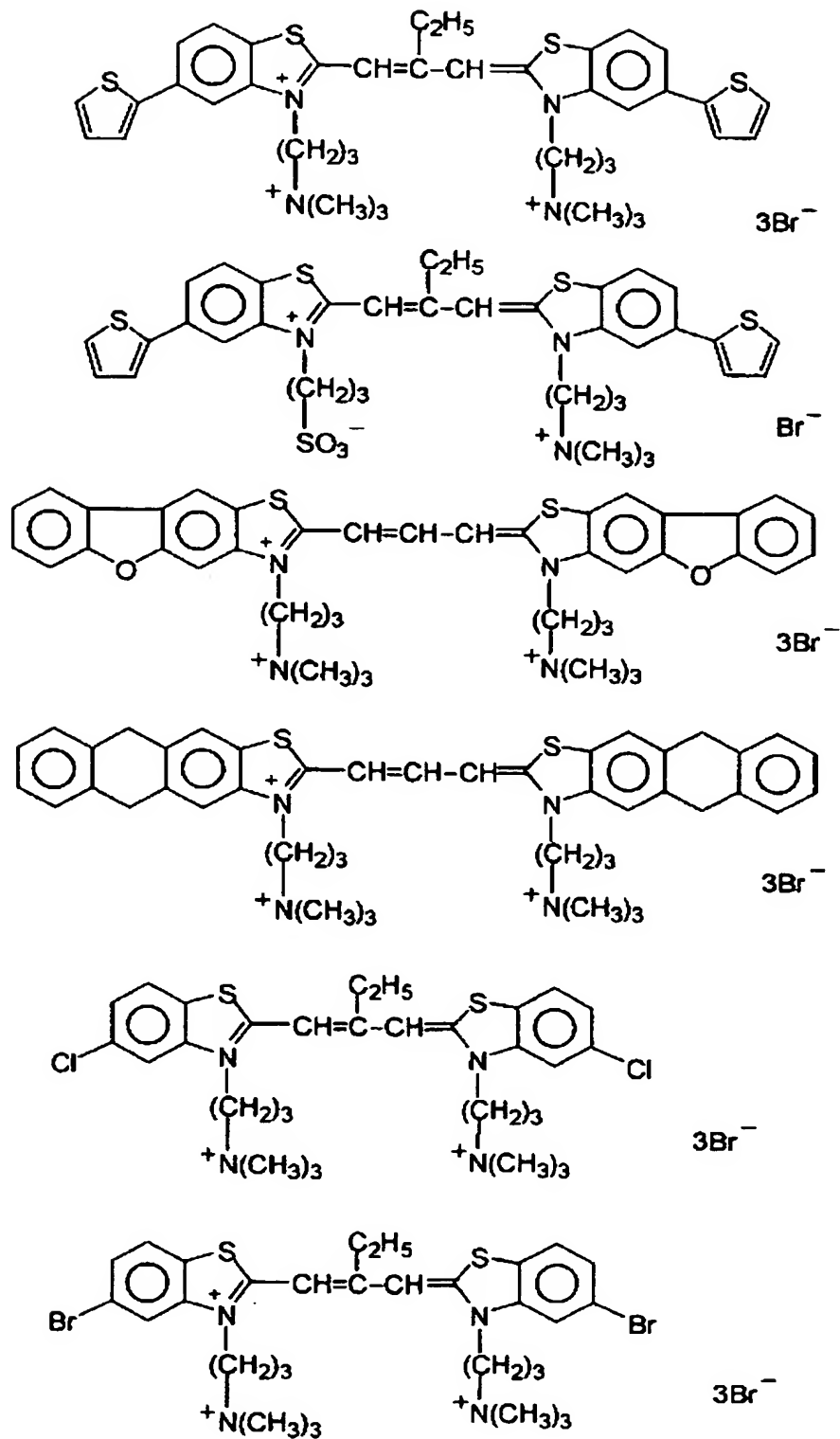
【0088】

【化 4】



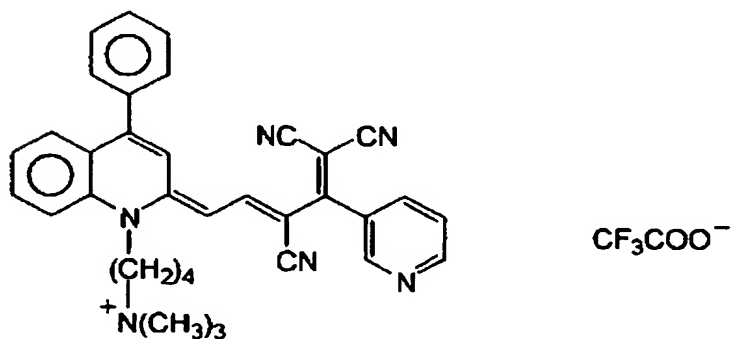
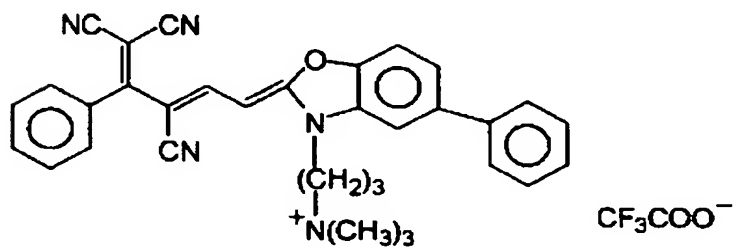
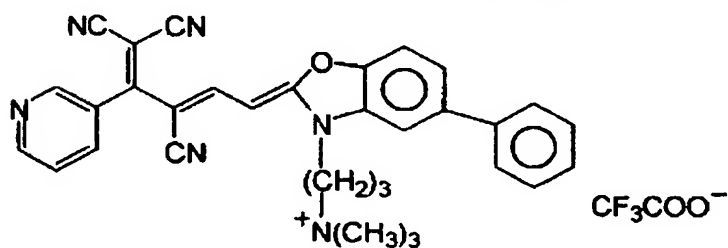
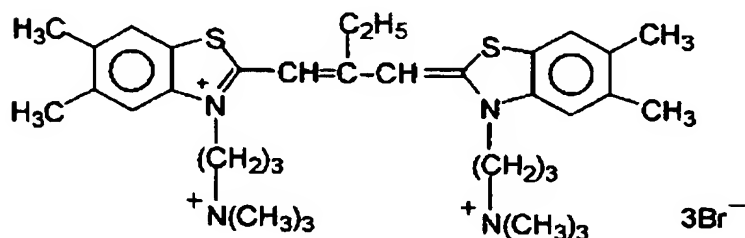
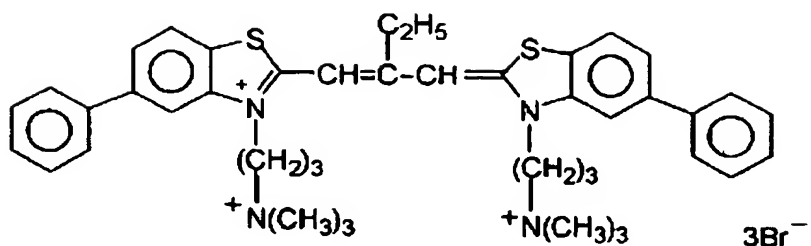
【0089】

【化 5】



【0090】

【化 6】



【0091】

本発明で用いられるカチオン性増感色素は、シアニン色素であることがより好ましい。

【0092】

本発明においては、カチオン性増感色素は後述のアニオン性界面活性剤および／または有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加することが推奨される。好ましくは、カチオン性増感色素は無機塩を含有する水系分散物の形態で添加される。これらカチオン性増感色素の水系分散物の濃度は0.5質量%以上が好ましく、特に1質量%以上の濃度であることが好ましい。水系分散物の形態で増感色素を添加することにより、カチオン性増感

色素のハロゲン化銀粒子上への多層吸着がうまく起こり、増感色素が多層吸着した乳剤を安定に製造することが可能となる。

【0093】

本発明では、好ましくは実質的に水に不溶のカチオン性増感色素を機械的に粉碎することにより、平均直径が30マイクロメートル以下、好ましくは20マイクロメートル以下、より好ましくは10マイクロメートル以下の微粒子の形にして水中に分散させた固体分散物の形態で添加する。平均直径の分布は狭く単分散である方が好ましい。実質的に水に不溶とは水への溶解度が0.2質量%以下の場合をいう。水中に分散された微粒子の直径は光学顕微鏡、またはレーザー光源から発せられる光が微粒子によって回折散乱されて得られるパターンから測定することができる。増感色素を水中で機械的に粉碎するには、種々の分散機が有効にもちいられる。具体的には、高速攪拌機、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、超音波分散機などが用いられる。この時、本発明においては後述のアニオン性界面活性剤を実質的に用いないで分散することが推奨される。実質的に用いないとは、該界面活性剤の濃度が0.1質量%以下であることを意味する。該界面活性剤の濃度は、好ましくは0.01質量%以下であり、ゼロであることが最も好ましい。又、この時、本発明においては実質的に有機溶媒は用いない。実質的に有機溶媒を用いないとは、有機溶媒の濃度が10質量%以下であることを意味する。有機溶媒の濃度は、好ましくは1質量%以下であり、ゼロであることが最も好ましい。カチオン性増感色素を水に分散する温度は、好ましくは20℃から80℃の範囲であり、より好ましくは40℃から60℃の範囲である。カチオン性増感色素の分散物は、耐沈降性をもたせるために水溶性ポリマーと混合して、例えば30℃以下の温度で長期保存または冷蔵することが可能である。

【0094】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P 30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0095】

本発明においては好ましくはゼラチンが用いられる。これら水溶性ポリマーは、水溶液として添加しても、固体として添加しても良い。また水溶性ポリマーを添加する際には、必要に応じて公知の防腐剤を用いることができる。分散媒として用いられるこれらの水溶性ポリマーの水中での濃度は0.5重量%以上が好ましく、より好ましくは1重量%以上10重量%以下である。これら調製した増感色素分散物は、乾燥を行うことなく単に冷却するだけで1ヶ月以上といった長期間にわたり安定に保存できる。

【0096】

本発明においては以上の方法で、カチオン性増感色素を濃い濃度で分散する必要があるために、分散物中への無機塩の添加が極めて有効である。分散物中への無機塩の添加については、特開平11-52507号公報の記載を参考にすることができる。無機塩としては硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウムが特に有効であり、これら無機塩の添加により高濃度の水系色素分散物調製時の粘度上昇、調製後の粘度上昇をコントロールできる。無機塩の添加量は、水溶媒に対し0.5質量%以上であることが好ましい。また、分散する色素の質量に対しては1/2質量以上であることが好ましく、等質量以上であることがより好ましい。また本発明においてはカチオン性増感色

素の対イオンの選択が高濃度の水系分散物を得るのに重要である。

【0097】

本発明においてカチオン性増感色素の水系分散物の調製には pH の調整が重要であり分散物の粘度、粒径に応じて、pH を 2 から 10 の範囲で適宜選択して用いる。

【0098】

本発明において、カチオン性増感色素の水系分散物の添加はハロゲン化銀乳剤調製時の任意の時期に可能である。好ましくは、1 層目の色素は化学増感時もしくはそれ以前に添加される。多層吸着の構成をなす 2 層目の色素、3 層目の色素等は、好ましくは、化学増感時もしくはそれ以降の塗布までの間に添加される。具体的には、1 層目色素は粒子形成時、粒子形成後脱塩以前、脱塩後化学増感以前、または化学増感中に添加されることが好ましい。2 層目色素は化学増感中、化学増感後、塗布前に添加されることが好ましい。カチオン性増感色素の水系分散物を添加する場合は瞬時に添加しても良いし、30 秒以上 10 分以内の範囲でゆっくり添加しても良い。この時、系中の攪拌は効率良く行う必要があり、系中の粘度は低い方が好ましい。

【0099】

本発明において、カチオン性増感色素の水系分散物の添加時のハロゲン化銀乳剤の銀量は 100 g / k g 以上であることが好ましく、さらには 120 g / k g 以上 200 g / k g 以下であることが好ましい。ここでハロゲン化銀乳剤の銀量とは乳剤 1 k g 中の銀原子質量を意味する。銀量が低いと増感色素の多層吸着が媒体との平行のずれで困難となり、銀量が高すぎると多層吸着時に乳剤粒子の凝集が生じ好ましくない。また本発明においては、カチオン性増感色素の水系分散物の添加時のハロゲン化銀乳剤のゼラチン量は 90 g / k g 以下であることが好ましく、さらには 70 g / k g 以下 30 g / k g 以上であることが好ましい。ここでハロゲン化銀乳剤のゼラチン量とは、乳剤 1 k g 中のゼラチン質量を意味する。ゼラチン量が高いと増感色素の多層吸着がゼラチンとの競争吸着により困難となり、ゼラチン量が低すぎると多層吸着時に乳剤粒子の凝集が生じ好ましくない。

【0100】

カチオン性増感色素添加時の水系分散物添加時のハロゲン化銀乳剤のその他の条件は基本的に従来の範囲から選択できる。好ましくはハロゲン化銀乳剤の pH は 5 から 7 の範囲であり、pA g は 7 から 12 の範囲である。

【0101】

次に複数の色素発色団からなる化合物をハロゲン化銀粒子に吸着させることによる多層吸着について説明する。該化合物は、複数の色素発色団を含む色素である。

【0102】

該化合物において、複数の色素発色団は、共有結合、又は配位結合で連結されることが可能であるが、好ましくは共有結合で連結されている場合である。（なお、配位結合については、前述の (iii) の分子間力の一つの配位結合力とみなすこともできる。）また、該化合物において、共有結合、又は配位結合は予め形成されていても、ハロゲン化銀感光材料を作成する過程（例えばハロゲン化銀乳剤中）で形成されていても良い。後者の方法については、例えば、特開 2 0 0 0 - 8 1 6 7 8 号公報に記載の方法などを利用することができる。好ましくは結合が予め形成されている場合である。

【0103】

多発色団色素化合物における、色素発色団の数は少なくとも 2 つあればいかなる数でも良いが、好ましくは 2 ~ 7 個、さらに好ましくは 2 ~ 5 個、特に好ましくは 2 及び 3 個、最も好ましくは 2 個である。複数の色素発色団は同一でも異なってもよい。色素発色団としてはいかなるものでも良いが、好ましくは前述の発色団 (i) で述べた色素発色団が挙げられ、同様なものが好ましく、特に、後述の一般式 (QA)、(QB)、(QC) 及び (QD) が好ましい。

【0104】

多発色団色素化合物の例としては、例えば、特開平 9 - 2 6 5 1 4 4 号公報に記載されているメチン鎖で連結された多発色団色素、特開平 10 - 2 2 6 7 5 8 号公報に記載され

ているオキソノール染料が連結された多発色団色素、特開平10-110107号、同10-307358号、同10-307359号および同10-310715号の各公報に記載されているベンゾイミダゾール核等を持つ特定の多発色団色素、特開平9-265143号、特開2000-231172号、同2000-231173号、同2002-55406号、同2002-82403号、同2002-82404号および同2002-82405号の各公報に記載されている特定の基で連結された多発色団色素、特開2000-81678号公報に記載されている反応性基を持つ色素を用い乳剤中で生成した多発色団色素、特開2000-231174号公報に記載されている特定のベンゾオキサゾール核を持つ特定の多発色団色素、特開2001-311015号公報に記載されている特定の特性又は解離基を持つ多発色団色素、特開2001-356442号公報に記載されている特定の特性を持つ多発色団色素、特開2002-90927号公報に記載されている特定のメロシアニンを持つ多発色団色素、特開2002-90928号、同2002-90929号公報に記載されている特定の解離基を持つ多発色団色素、などが挙げられる。

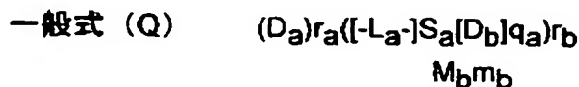
【0105】

本発明の多発色団色素化合物として好ましくは、次の一般式(Q)で表される化合物である。

【0106】

一般式(Q)

【化7】



【0107】

式中、 D_a 、及び D_b は色素発色団を表す。 L_a は連結基を表す。 S_a は1から4の整数を表す。 q_a は1から5までの整数を表す。 r_a 及び r_b は各々独立して1から100までの整数を表す。 M_b は電荷均衡対イオンを表し、 m_b は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【0108】

なお、一般式(Q)は、色素発色団が互いにどのような連結様式をとって連結されることも可能であることを表している。

【0109】

D_a 、及び D_b で表わされる色素発色団は、いかなるものでも良いが、前述の発色団(i)に記載したものと同様のものが挙げられ同様のものが好ましい。

【0110】

また、 D_a のうち少なくとも1つがシアニン、メロシアニン色素発色団から選ばれる場合が好ましく、さらに好ましくは、シアニン色素発色団から選ばれる場合である。 D_a 、及び D_b は同一でも異なっても良いが、異なる方が好ましい。

【0111】

本発明において、一般式(Q)で表される化合物がハロゲン化銀粒子に吸着した場合に、 D_a はハロゲン化銀に吸着し、 D_b はハロゲン化銀に直接吸着していない場合が好ましい。すなわち、 $([-L_a]_{S_a}(D_b)_{q_a})$ のハロゲン化銀粒子への吸着力は D_a よりも弱い方が好ましい。

【0112】

上記のように、 D_a はハロゲン化銀粒子への吸着性を持つ色素部分であることが好ましいが、物理吸着、または化学吸着いずれによって吸着させても構わない。

【0113】

D_b はハロゲン化銀粒子への吸着性が弱く、また発光性色素の場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらはたとえば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(

1980年)及び第9巻、85頁(1981年)、及びF. セハエファー (Schaefer) 著、「ダイ レーザー (Dye Lasers)」、スプリンガー (Springer) (1973年)の中に整理されている。

【0114】

さらに、Daのハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が $([-L a-] Sa [D b] q a)$ の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、 $([-L a-] Sa [D b] q a)$ の発光がDaの吸収と重なることが好ましい。また、DaはJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、一般式(I)で表される連結色素が所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、 $([-L a-] Sa [D b] q a)$ もJ会合体を形成していることが好ましい。

【0115】

Daと $([-L a-] Sa [D b] q a)$ の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、Daの還元電位が $([-L a-] Sa [D b] q a)$ の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【0116】

Laは連結基(好ましくは2価の連結基)である。なお、これらの連結基は、単結合(単なる結合手とも言う)も含むこととする。これらの連結基として好ましくは、単結合、又は炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくは、単結合、又はアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、アリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、アルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン)、アルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(Va)-$ (Vaは水素原子、又は一価の置換基を表わす。)、複素環2価基(例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル基、ピリミジン-2,4-ジイル基、キノキサリン-2,3-ジイル基)を1つまたはそれ以上組み合わせ構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素数1以上20以下の連結基である。

【0117】

上記の連結基は、置換基を有しても良い。また、これらの連結基は環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環)を含有しても良い。

【0118】

更に好ましくは、単結合、炭素数1以上10以下のアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、炭素数6以上10以下のアリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、炭素数2以上10以下のアルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン)、炭素数2以上10以下のアルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、エーテル基、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基を1つ又はそれ以上組み合わせ構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。これらは、前述のWで置換されていても良い。

【0119】

Laはスルーボンド(through-bond)相互作用によりエネルギー移動または電子移動を行っても良い連結基である。スルーボンド相互作用にはトンネル相互作用、超交換(super-exchange)相互作用などがあるが、中でも超交換相互作用に基づくスルーボンド相互作用が好ましい。スルーボンド相互作用及び超交換相互作用は、シャマイ・スペイサー(Shammai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第96巻、第1960-1963頁、1996年で定義されている相互作用である。このような相互作用によりエネルギー移動または電子移動する連結基としては、シャマイ・スペイサー(Shammai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第96巻、第1967-1969頁、1996年に記載のものが好ましい。

【0120】

Saは1から4の整数を表す。なお、Saが2以上であるとは、DaとDbが複数の連結

基で連結されていることを意味する。Saとして好ましくは1、2であり、さらに好ましくは1である。Saが2以上の場合、含まれる複数のLaはそれぞれ相異なる連結基であっても良い。

【0121】

qaは1から5までの整数を表すが、好ましくは1、2であり、さらに好ましくは1である。ra、及びrbは1から100までの整数を表わすが、好ましくは1から5までの整数であり、さらに好ましくは1、2であり、特に好ましくは1である。qa、ra、及びrbが2以上の場合、含まれる複数のDa、La、Sa、Db、及びqaはそれぞれ相異なる連結基、色素発色団、及び、数であっても良い。

【0122】

一般式(Q)で表される化合物には、さらに色素発色団が置換していても良い。一般式(Q)においては、全体で-1以下の電荷を持つ場合が好ましく、さらに好ましくは-1の電荷を持つ場合である。

【0123】

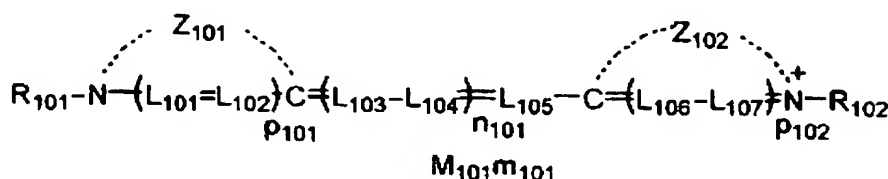
本発明において用いられる色素発色団は、前述の発色団(i)で説明したものと同様のものが挙げられ同様のものが好ましいが、一般式で示すと、特に好ましくは、下記一般式(QA)、(QB)、(QC)又は(QD)で表されるメチン色素発色団である場合である。

【0124】

一般式(QA)

【化8】

一般式(QA)



【0125】

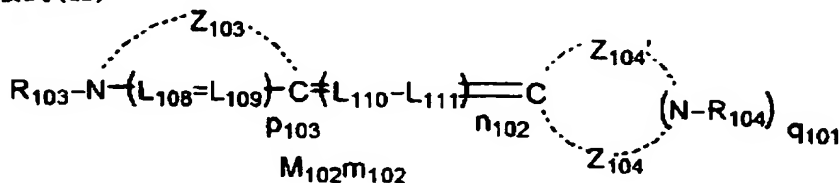
式(QA)中、L₁₀₁、L₁₀₂、L₁₀₃、L₁₀₄、L₁₀₅、L₁₀₆及びL₁₀₇はメチン基を表す。p₁₀₁、及びp₁₀₂は0または1を表す。n₁₀₁は0、1、2、3または4を表す。Z₁₀₁及びZ₁₀₂は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても置換基を有していても良い。M₁₀₁は電荷均衡対イオンを表し、m₁₀₁は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。R₁₀₁及びR₁₀₂は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0126】

一般式(QB)

【化9】

一般式(QB)



【0127】

式(QB)中、L₁₀₈、L₁₀₉、L₁₁₀及びL₁₁₁はメチン基を表す。p₁₀₃は0又は1を表す。q₁₀₁は0又は1を表す。n₁₀₂は0、1、2、3又は4を表す。Z₁₀₃は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。Z₁₀₄とZ_{104'}は(N-R₁₀₄) q₁₀₁と一緒に環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、

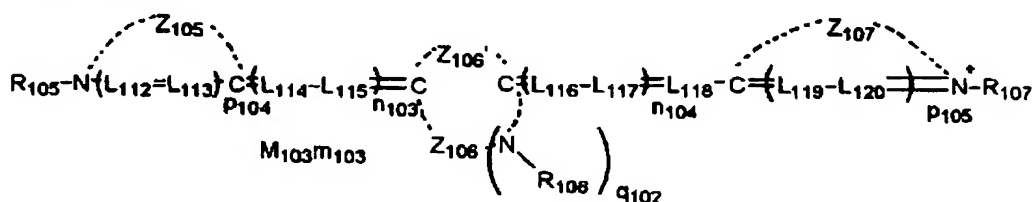
Z₁₀₃、及び Z₁₀₄ と Z₁₀₄' に環が縮環していても置換基を有していても良い。M₁₀₂ は電荷均衡対イオンを表し、m₁₀₂ は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。R₁₀₃、及び R₁₀₄ は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0128】

一般式 (QC)

【化10】

一般式 (QC)



【0129】

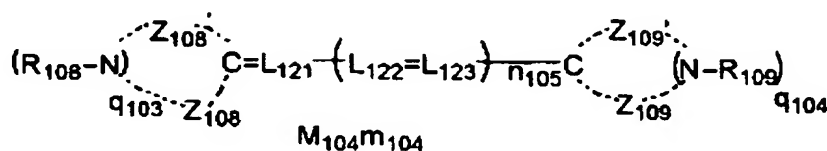
式 (QC) 中、L₁₁₂、L₁₁₃、L₁₁₄、L₁₁₅、L₁₁₆、L₁₁₇、L₁₁₈、L₁₁₉ 及び L₁₂₀ はメチン基を表す。p₁₀₄ 及び p₁₀₅ は 0 又は 1 を表す。q₁₀₂ は 0 又は 1 を表す。n₁₀₃ 及び n₁₀₄ は 0、1、2、3 又は 4 を表す。Z₁₀₅、及び Z₁₀₇ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。Z₁₀₆ と Z₁₀₆' は (N-R₁₀₆) q₁₀₂ と一緒になって環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、Z₁₀₅、Z₁₀₆ と Z₁₀₆'、及び Z₁₀₇ に環が縮環していても置換基を有していても良い。M₁₀₃ は電荷均衡対イオンを表し、m₁₀₃ は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。R₁₀₅、R₁₀₆ 及び R₁₀₇ は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0130】

一般式 (QD)

【化11】

一般式 (QD)



【0131】

式 (QD) 中、L₁₂₁、L₁₂₂ 及び L₁₂₃ はメチン基を表す。q₁₀₃ 及び q₁₀₄ は 0 又は 1 を表す。n₁₀₅ は 0、1、2、3 又は 4 を表す。Z₁₀₈ と Z₁₀₈' は (N-R₁₀₈) q₁₀₃ と一緒になって、及び、Z₁₀₉ と Z₁₀₉' は (N-R₁₀₉) q₁₀₄ と一緒になって、環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、Z₁₀₈ と Z₁₀₈'、及び Z₁₀₉ と Z₁₀₉' に環が縮環していても置換基を有していても良い。M₁₀₄ は電荷均衡対イオンを表し、m₁₀₄ は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。R₁₀₈、及び R₁₀₉ は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0132】

以下、一般式 (QA)、(QB)、(QC) 及び (QD) で表される色素発色団について詳細に述べる。

【0133】

Z₁₀₁、Z₁₀₂、Z₁₀₃、Z₁₀₅ 及び Z₁₀₇ は含窒素複素環、好ましくは 5 又は 6 員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い置換基を有していても良い。環としては、芳香族環、又は非芳香族環のいずれでも、また炭化水素環、又は複素環のいずれでも良い。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0134】

含窒素複素環として、具体的にはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ピロリン核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、ピラゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げることができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核が挙げられる。

【0135】

これらには、置換基及び環が置換していても縮合していても良い。好ましいものは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、芳香環縮合、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基である。

【0136】

Z₁₀₁、Z₁₀₂、Z₁₀₃、Z₁₀₅及びZ₁₀₇によって形成される複素環の具体例としては、米国特許第5, 340, 694号明細書の第23～24欄のZ₁₁、Z₁₂、Z₁₃、Z₁₄、及びZ₁₆の例として挙げられているものと同様なものが挙げられる。

【0137】

一般式(QA)、(QB)又は(QC)で表される色素発色団が、1層目の色素発色団を表すとき、Z₁₀₁、Z₁₀₂、Z₁₀₃、Z₁₀₅、及びZ₁₀₇として好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。これら核上の置換基として、好ましくはハロゲン原子、芳香族基、芳香環縮合である。

【0138】

一般式(QA)、(QB)又は(QC)で表される色素発色団が、2層目以降の色素発色団を表すとき、Z₁₀₁、Z₁₀₂、Z₁₀₃、Z₁₀₅及びZ₁₀₇として好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。これらの核上の置換基Wとして、好ましくはハロゲン原子、芳香族基、芳香環縮合、酸基である。

【0139】

ここで、酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンを有する基である。

具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルファト基、-CONHSO₂-基（スルホンルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、-CONHCO-基（カルボニルカルバモイル基）、-SO₂NHSO₂-基（スルフォニルスルファモイル基）、スルホンアミド基、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのpkaと周りのpHによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。例えばpH5～11の間で90%以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。

【0140】

さらに好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0141】

Z_{104} と Z_{104}' と $(N-R_{104})$ q_{101} 、 Z_{108} と Z_{108}' と $(N-R_{108})$ q_{103} 、及び、 Z_{109} と Z_{109}' と $(N-R_{109})$ q_{104} はそれぞれ一緒になって、環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表わす。ここで環としてはいかなるものでも良いが、好ましくは複素環（好ましくは5又は6員の複素環）であり、さらに酸性核が好ましい。次に、酸性核及び非環式の酸性末端基について説明する。酸性核及び非環式の酸性末端基は、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核及び非環式の酸性末端基の形をとることもできる。好ましい形において、 Z_{104} 、 Z_{108} 、 Z_{109} は $-(C=S)-$ で表されるチオカルボニル基（チオエステル基、チオカルバモイル基等を含む）、 $-(C=O)-$ で表されるカルボニル基（エステル基、カルバモイル基等を含む）、 $-(SO_2)-$ で表されるスルホニル基（スルホン酸エステル基、スルファモイル基等を含む）、 $-(S=O)-$ で表されるスルフィニル基、シアノ基、であり、さらに好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基である。 Z_{104}' 、 Z_{108}' 、 Z_{109}' は酸性核及び非環式の酸性末端基を形成するために必要な残りの原子群を表す。非環式の酸性末端基を形成する場合は、好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シアノ基などである。また、これらの酸性核、又は非環式の酸性末端基を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基を、酸性核、又は非環式の酸性末端基の原料となる活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレンを有する構造、及びこれらを繰り返した構造を用いることもできる。酸性核を酸性核で置換した場合は、色素としてはいわゆる3核メロシアニン、4核メロシアニン等を形成し、酸性末端基を酸性末端基で置換した場合としては、末端にジシアノメチレン基とシアノ基を持つもの等が挙げられる。

【0142】

q_{101} 、 q_{103} 、及び q_{104} は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0143】

ここでいう酸性核及び非環式の酸性末端基は、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process) 第4版、マクミラン出版社、1977年、197～200頁に記載されている。ここでは、非環式の酸性末端基とは、酸性すなわち電子受容性の末端基のうち、環を形成しないものを意味することとする。酸性核及び非環式の酸性末端基は、具体的には、米国特許第3、567、719号、第3、575、869号、第3、804、634号、第3、837、862号、第4、002、480号、第4、925、777号、特開平3-167546号、米国特許第5,994,051号、米国特許5,747,236号などの公報および明細書に記載されているものが挙げられる。

【0144】

酸性核は、炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる複素環（好ましくは5員又は6員の含窒素複素環）を形成するとき好ましく、さらに好ましくは炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するときである。具体的には、例えば次の核が挙げられる。

【0145】

2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2,5-ジオン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキシインダゾリニウム、3-オキシインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、

3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド [1, 2-a] ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ [1, 5-b] キナゾロン、ピラゾロ [1, 5-a] ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン、3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾ [d] チオフェン-1, 1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2, 3-ジヒドロベンゾ [d] チオフェン-1, 1-ジオキサイドの核。

【0146】

これらの酸性核、及び非環式の酸性末端基には、環が縮環していても、置換基が置換していても良い。

【0147】

酸性核として好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。

【0148】

一般式 (QB)、(QD) で表される色素発色団が、1層目の色素発色団を表す場合は、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンである。

【0149】

一般式 (QB)、(QD) で表される色素発色団が、2層目以降の色素発色団を表す場合は、特に好ましくはバルビツール酸である。

【0150】

Z_{106} と Z_{106}' と (N-R₁₀₆) q₁₀₂ によって形成される環としてはいかなるものでも良いが、好ましくは複素環 (好ましくは5又は6員の複素環) であり、前述の Z_{104} と Z_{104}' と (N-R₁₀₄) q₁₀₁ などの環の説明で述べたものと同様のものが挙げられる。好ましくは前述の Z_{104} と Z_{104}' と (N-R₁₀₄) q₁₀₁ などの環の説明で述べた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0151】

さらに好ましくは、前述の Z_{104} と Z_{104}' と (N-R₁₀₄) q₁₀₁ などの具体的として挙げた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、最も好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0152】

q₁₀₂ は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0153】

R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃、R₁₀₄、R₁₀₅、R₁₀₆、R₁₀₇、R₁₀₈ 及び R₁₀₉ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基であり、好ましくはアルキル基、アリール基、又は複素環基である。R₁₀₁~R₁₀₉、として表されるアルキル基、アリール基、及び複素環基として、具体的には、例えば、好ましくは炭素原子1から18、さらに好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル

、オクタデシル)、好ましくは炭素原子1から18、さらに好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基(特に、上述した酸基を持つアルキル基が好ましい。好ましくはアラルキル基(例えばベンジル、2-フェニルエチル、2-(4-ビフェニル)エチル、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェネチル、4-ホスホベンジル、4-カルボキシベンジル)、不飽和炭化水素基(例えばアリル基、ビニル基、すなわち、ここでは置換アルキル基にアルケニル基、アルキニル基も含まれることとする。)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-スルホプロポキシエトキシエチル)、アリーロキシアルキル基(例えば2-フェノキシエチル、2-(4-ビフェニロキシ)エチル、2-(1-ナフトキシ)エチル、2-(4-スルホフェノキシ)エチル、2-(2-ホスホフェノキシ)エチル)、アルコキシカルボニルアルキル基(例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル)、アリーロキシカルボニルアルキル基(例えば3-フェノキシカルボニルプロピル、3-スルホフェノキシカルボニルプロピル)、アシルオキシアルキル基(例えば2-アセチルオキシエチル)、アシルアルキル基(例えば2-アセチルエチル)、カルバモイルアルキル基(例えば2-モルホリノカルボニルエチル)、スルファモイルアルキル基(例えばN,N-ジメチルスルファモイルメチル)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-フェニル-3-スルホプロピル、4-フェニル-4-スルホブチル、3-(2-ピリジル)-3-スルホプロピル)、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基(例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、2-(2-ピリジル)エチル、テトラヒドロフルフリル、3-ピリジニオプロピル)、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基(例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキル基(例えばアセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル基(例えばアセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基(例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基)、アンモニオアルキル基(例えば、3-(トリメチルアンモニオ)プロピル、3-アンモニオプロピル)、アミノアルキル基(例えば、3-アミノプロピル、3-(ジメチルアミノ)プロピル、4-(メチルアミノ)ブチル)、グアニジノアルキル基(例えば、4-グアノジノブチル)、好ましくは炭素数6から20、さらに好ましくは炭素数6から10、特に好ましくは炭素数6から8の、置換または無置換アリール基(具体的にはフェニル、1-ナフトル、p-メトキシフェニル、p-メチルフェニル、p-クロロフェニル、ビフェニル、4-スルホフェニル、4-スルホナフチルなどが挙げられる。)、好ましくは炭素数1から20、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数4から8の、置換または無置換複素環基(具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル、5-メチル-2-チエニル、4-メトキシ-2-ピリジル、4-スルホ-2-ピリジルなどが挙げられる。)が挙げられる。

【0154】

一般式(QA)、(QB)、(QC)及び(QD)で表されるで表される色素発色団が、1層目の色素発色団を表すとき、R₁₀₁~R₁₀₉で表される置換基として好ましくは無置換アルキル基、置換アルキル基であり、置換アルキル基として好ましくは上述の酸基を持つアルキル基である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0155】

一般式 (QA)、(QB)、(QC) 及び (QD) で表されるで表される色素発色団が、2層目以降の色素発色団を表すとき、R₁₀₁~R₁₀₉で表される置換基として好ましくは、無置換アルキル基、置換アルキル基であり、さらに好ましくは、スルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基、アンモニオアルキル基、アミノアルキル基、グアニジノアルキル基であり、特に好ましくは、スルホ基、アンモニオアルキル基である。

【0156】

L₁₀₁、L₁₀₂、L₁₀₃、L₁₀₄、L₁₀₅、L₁₀₆、L₁₀₇、L₁₀₈、L₁₀₉、L₁₁₀、L₁₁₁、L₁₁₂、L₁₁₃、L₁₁₄、L₁₁₅、L₁₁₆、L₁₁₇、L₁₁₈、L₁₁₉、L₁₂₀、L₁₂₁、L₁₂₂ 及び L₁₂₃ はそれぞれ独立にメチン基を表す。L₁₀₁~L₁₂₃で表されるメチン基は置換基を有していても良く、置換基としては前述のWが挙げられる。例えば置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基(例えばフェニル、o-カルボキシフェニル)、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基(例えばN、N-ジメチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基(例えばメチルアミノ、N、N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ)などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくはZ₁₀₁~Z₁₀₉、R₁₀₁~R₁₀₉、Raと共に環を形成することもできる。

【0157】

L₁₀₁、L₁₀₂、L₁₀₆、L₁₀₇、L₁₀₈、L₁₀₉、L₁₁₂、L₁₁₃、L₁₁₉ 及び L₁₂₀ として好ましくは、無置換メチン基である。

【0158】

n₁₀₁、n₁₀₂、n₁₀₃、n₁₀₄、及び n₁₀₅ はそれぞれ独立に0、1、2、3または4を表す。n₁₀₁~n₁₀₅として好ましくは0、1、2、3であり、更に好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。n₁₀₁~n₁₀₅が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0159】

p₁₀₁、p₁₀₂、p₁₀₃、p₁₀₄ 及び p₁₀₅ はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0160】

M₁₀₁、M₁₀₂、M₁₀₃、M₁₀₄ 及び Mb は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H⁺)、アルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン(例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンス

ルホン酸イオン、1、5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2、6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は、対イオンとして水素イオンを持つときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。

【0161】

m_{101} 、 m_{102} 、 m_{103} 、 m_{104} 及び m_b は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、好ましくは0～4の数であり、さらに好ましくは0～1の数であり、分子内で塩を形成する場合には0である。

【0162】

本発明の色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子より成るハロゲン化銀乳剤においては、多層吸着を構成する色素として、前述の多層吸着関連特許(iii)に記載された色素を用いることができる。

【0163】

また、一般式(Q)における、 D_a 、 L_a 及び D_b としては、特開2002-169251号に記載された各々 D_1 、 L_a 及び D_2 なども好ましく用いることができる。

【0164】

これらの色素は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compound s-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン(1964年)、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン(1977年)、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」、第2版、第IV巻、パートB、(1977年)、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0165】

本発明の色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子より成るハロゲン化銀乳剤においては、前述の多層吸着を構成する色素だけでなく、他の色素を用いたり、併用しても良い。用いられる色素として、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、前述の色素文献(i)に記載されている。

【0166】

これらの増感色素は1種用いても良いが、2種以上用いても良く、増感色素の組み合わせは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,303,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-49336号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号などの公報および明細書に記載されている。

【0167】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んで良い。

【0168】

本発明における分光増感において有用な強色増感剤（例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩）、及び強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許第3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号、同2,933,390号、同3,635,721号、同3,743,510号、同3,617,295号、同3,635,721号等に記載されており、その使用方法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0169】

本発明の色素、増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許第2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の公報および明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号公報等を開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許第4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等を開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0170】

本発明の色素、増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なり、いずれの添加量でも良いが、ハロゲン化銀1モル当たり、好ましくは 1×10^{-8} ～1モル、さらに好ましくは 1×10^{-6} ～ 1×10^{-2} モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2～1.3 μm の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 2×10^{-6} ～ 3.5×10^{-3} モルの添加量が好ましく、 7.5×10^{-6} ～ 1.5×10^{-3} モルの添加量がより好ましい。

但し、色素発色団を多層吸着させる場合は、そのために必要な量を添加することが必要である。

【0171】

次に、本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれる分散媒について説明する。ハロゲン化銀乳剤で常用される分散媒はゼラチンである。本発明のハロゲン化銀乳剤では、ゼラチンの他、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。但し、分散媒の一部にアミノ基修飾ゼラチンが必ず含まれている必要がある。全分散媒質量に占めるアミノ基修飾ゼラチンの比率は、少なくとも1%を超える量、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上とすることで、本発明の効果を発現させることができる。但し、乳剤製造条件により、本発明の効果を発現させるため

に必要なアミノ基修飾ゼラチンの比率が異なる場合があるので、適宜アミノ基修飾ゼラチンの添加量を調節することが好ましい。尚、アミノ基修飾ゼラチンの比率が20%以上の領域では、比率増加による本発明の効果の増分が少ないことから、比率を敢えて20%以上とする必要性は低い。

【0172】

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるアミノ基修飾ゼラチンについて説明する。

ゼラチン中の $-NH_2$ 基としてはゼラチン分子の末端基のアミノ基、リジン基、ヒドロキシリジン基、ヒスチジン基、アルギニン基のアミノ基の他、アルギニン基がオルニチン基に変換されていれば、そのアミノ基を挙げる事ができる。更にアデニン、グアニン基等の不純物基も挙げる事ができる。 $-NH_2$ 基の化学修飾とはゼラチンに反応試薬を添加し、該アミノ基と反応させ、共有結合を形成または脱アミノ化する事である。即ち、一級アミノ基($-NH_2$)を2級アミノ基($-NH-$)、3級アミノ基、または脱アミノ化体に変化させる事を指す。

【0173】

具体的には例えば酸無水物(マレイン酸無水物、o-フタル酸無水物、コハク酸無水物、イサト酸無水物、安息香酸無水物等)、酸ハロゲン化物($R-COX$ 、 $R-SO_2X$ 、 $R-O-COX$ 、フェニル $-COCl$ 等)、アルデヒド基を有する化合物($R-CHO$ 等)、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤(HNO_2 、デアミナーゼ等)、活性エステル化合物(スルホン酸エステル、p-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチル o-クロロベンゾエート、p-ニトロフェニルベンゾエート等)、イソシアネート化合物(アリールイソシアネート等)、活性ハロゲン化合物、例えば[アリールハライド(ベンジルブロミド、ビフェニルハロメタン類、ベンゾイルハロメタン、フェニルベンゾイルハロメタン、1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼン)、 β -ケトハライド、 α -ハロ脂肪族酸、 β -ハロニトリル、(s-トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリダゾン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール)のクロル誘導体]、カルバモイル化剤(シアネート、ニトロ尿素等)、アクリル型活性2重結合基を有する化合物(マレイミド、アクリルアミン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、ビニルスルホン、ビニルスルホネート、エステル、スルホンアミド、スチレン及びビニルピリジン、アリルアミン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等)、スルトン類(ブタンスルトン、プロパンスルトン)、グアニジン化剤(o-メチルイソ尿素等)、カルボキシルアジド等を加え、反応させる事により達成する事ができる。

【0174】

この場合、ゼラチンの $-OH$ 基や $-COOH$ 基とも反応し、共有結合を形成する試薬よりは主としてゼラチンの $-NH_2$ 基と反応する試薬がより好ましい。主としては、60%以上、好ましくは80~100%、より好ましくは95~100%を指す。更には該反応生成物が、(エーテル基やケトン基の酸素がカルコゲン原子に置き代った基、例えば $-S-$ 、チオン基)を実質的に含まない態様がより好ましい。ここで実質的に含まないとは該化学修飾された基数の好ましくは10%以下、より好ましくは0~3%を指す。従って前記の内、酸無水物、スルトン類、活性2重結合基を有する化合物、カルバモイル化剤、活性ハロゲン化合物、イソシアネート化合物、活性エステル化合物、アルデヒドを有する化合物、脱アミノ基剤がより好ましい。該化学修飾により、ゼラチン分子間で架橋が実質的にできない態様がより好ましい。ここで実質的にできないとは、該化学修飾された基の10%以下が好ましく、0~3%が更に好ましい。

【0175】

更に言うと、 $-NH_2$ 基が1個修飾される毎に $-COOH$ 基が1ないし3個導入される形の化学修飾が好ましく、 $-NH_2$ 基が1個修飾される毎に $-COOH$ 基が1個導入される形の化学修飾がより好ましい。化学修飾に用いる試薬としては、 $-NH_2$ 基が1個につき $-COOH$ 基を1個導入する場合は無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸が挙げられ、 $-COOH$ 基を2個導入する場合は無水トリメリット酸、 $-COOH$ 基を3導入

する場合は無水ピロメリット酸が各々挙げられる。

【0176】

特に、無水フタル酸を用いて $-NH_2$ 基を化学修飾することにより得られるフタル化ゼラチンは、本発明の効果が大きいことに加えて、工業的に安定して生産できるという点で好ましい。

【0177】

該化学修飾剤およびゼラチンの該化学修飾法のその他の詳細に関しては、特開平4-26449、特開昭50-3329号、米国特許第2525753号、同2614928号、同2614929号、同2763639号、同2594293号、同3132945号の各公報および明細書、安孫子義弘編、にかわとゼラチン、第II章、日本にかわ・ゼラチン工業組合（1987年）、Wardら編、ザ・サイエンス・アンド・テクノロジー・オブ・ゲラチン（The Science and Technology of Gelatin）、第7章、アカデミック・プレス（Academic Press）（1977）の記載を参考にする事ができる。

【0178】

本発明の化学修飾ゼラチンは、アミノ基の化学修飾%が15%以上であるが、50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることが、特に好ましい。

【0179】

本発明の化学修飾ゼラチンの、メチオニン含量は特に規定はないが、 $30\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $35\mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましい。

【0180】

化学修飾ゼラチンの分子量については、平均分子量が1万以上20万以下が好ましく、平均分子量が1万8千以上15万以下がより好ましい。

【0181】

該化学修飾ゼラチンの $-NH_2$ 基の化学修飾%は次のようにして求める事ができる。該修飾を行っていないゼラチンと該修飾を行なったゼラチンを準備し、両者の $-NH_2$ 基数を e_1 、 e_2 として求める。化学修飾%は $100 \times (e_1 - e_2) / e_1$ より求める事ができる。該 e_1 と e_2 の求め方は、 $-NH_2$ 基に基づく赤外吸収強度や、該プロトンのNMR信号強度、呈色反応および蛍光反応を利用する方法を挙げる事ができ、詳細は分析化学便覧、有機編-2、丸善（1991）の記載を参考にする事ができる。その他、ゼラチンの滴定曲線の変化、ホルモル（formol）滴定法等の定量法を挙げる事ができ、詳細はザ・サイエンス・アンド・テクノロジー・オブ・ゼラチン（The Science and Technology of Gelatin）、第15章、アカデミック・プレス（Academic Press）（1977年）の記載を参考にする事ができる。

【0182】

該ゼラチンのメチオニン含有率は、ゼラチンをアルカリ加水分解法で完全にアミノ酸に分解し、アミノ酸分析計で分析し、グリシン量に対するメチオニン量を求める事により求める事ができる。詳細は特開平7-311428号公報の記載を参考にする事ができる。

【0183】

本発明におけるアミノ基修飾ゼラチンの添加時期については、特に制限はない。一般的には、ハロゲン化銀粒子形成の途上、脱塩工程の直前あるいは脱塩後の再分散工程で添加されるが、前述の $-NH_2$ 基が1個修飾される毎に $-COOH$ 基が1個導入される形で化学修飾されたゼラチンについては、脱塩工程の前に添加（すなわち、遅くとも脱塩工程開始時よりも前に添加）することが好ましい。

【0184】

本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、その組成が沃臭化銀、臭化銀または塩沃臭化銀粒子であることが好ましい。塩化銀含有率は、好ましくは8モル%以下、より好ましくは3モル%以下である。沃化銀含有率については、ハロゲン化銀全粒子の円相当径の変動係数が40%以下であることが好ましいので、20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより円相当径の分布の変動係数を小さくすることが

容易になる。特に平板粒子乳剤では、該変動係数の沃化銀含有率依存性が大きいので注意が必要である。更に言うと、円相当径の変動係数は25%以下であり、沃化銀含有率は10モル%以下とし場合がより好ましい。

【0185】

粒子の形状については平板粒子であることが好ましく、平均粒子厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以下の薄い平板粒子より成る乳剤においても本発明を好ましく適用できる。平板粒子の粒子厚み及び円相当径は、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影し、厚みはレプリカの影(シャドー)の長さから算出し、円相当径は粒子の投影面積から算出する方法で容易に求められる。円相当径とは、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指す。平板粒子における、厚みに対する円相当径の比をアスペクト比と呼ぶ。

【0186】

本発明における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主表面の形状が六角形であり、その隣接辺比率(最大辺長/最小辺長)が2以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が1.6以下、より好ましくは隣接辺比率が1.2以下である。下限は、1.0であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭63-11928号公報に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

【0187】

本発明の感光材料に含有される六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、前の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号公報には、単分散性をよくするために核形成時の反応溶液の温度は $20\sim 45^{\circ}\text{C}$ の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号公報には、核形成時の好ましい温度は、 60°C 以下であると述べられている。

【0188】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンとしては、前述した化学修飾ゼラチンを用いるのが好ましい。アミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基が導入されたゼラチンであることが好ましく、特にトリメリット化ゼラチン及びコハク化ゼラチンは好ましく用いることができる。

【0189】

本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。

【0190】

添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上がよい。

【0191】

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0192】

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えば J. F. ハミルトン (Hamilton), Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) や T. シオザワ (Shiozawa), J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972) に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して加速電圧200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0193】

本発明のハロゲン化銀乳剤においては、平板粒子の転位線の数、1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【0194】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さの $x\%$ の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。この x の値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的方法におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0195】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0196】

また平板粒子の平行な2つの主表面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主表面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主表面に垂直な方向から見ると結晶学的方法におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主表面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0197】

転位線の方法は以上のように外周上または主表面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主表面上に同時に存在していてもよい。

【0198】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高圧化銀相を設けることによって達

成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0～20モル%、より好ましくは0～15モル%である。

【0199】

本明細書において、粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10～40モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としてはpAg（銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時のpAgを8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。

【0200】

一方基盤粒子の成長時のpAgを8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これらpAgのしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこのpAgのしきい値は高い値の方向にずれる。成長時のpAgとして特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時におけるpAgである。一方、成長時のpAgが上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該pAgに調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。

【0201】

この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のKI量を添加することが好ましい。具体的には 8.2×10^{-5} モル/m²以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【0202】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

【0203】

例えばKI水溶液の添加と同時にAgNO₃水溶液をダブルジェットで添加する。この時KI水溶液とAgNO₃水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。KI水溶液に対するAgNO₃水溶液の添加モル比は0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。さらに好ましくは1以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対してAgNO₃水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のpAgは、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前のpAgは、6.5以上13以下が好ましい。より好ましくは7.0以上11以下が好ましい。添加終了時のpAgは6.5以上10.0以下が最も好ましい。

【0204】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30℃以上80℃以下が好ましいが、より好ましくは30℃以上70℃以下である。

【0205】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常0.01 μ m以上0.1 μ m以下の粒子サイズであるが、0.01 μ m以下または0.1 μ m以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2-43535号の各公報の記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【0206】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上90モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【0207】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法)などを組み合わせることにより確認することができる。

【0208】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して0~30モル%、より好ましくは0~20モル%、最も好ましくは0~10モル%である。

【0209】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、pAgは任意であるが、好ましい温度は30℃以上、80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましいpAgは6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【0210】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782号公報に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【0211】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【0212】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤の、ハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布

の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【0213】

本発明の感光材料に含有される粒子間沃化銀含有率分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体としては、公知のいずれの方法、例えば特開平1-183417号公報等に表示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538号公報に表示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0214】

本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は、粒子間沃化銀含有率分布の変動係数が20%以下であることが好ましいが、粒子間沃化銀含有率分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平3-213845号公報に記載されている方法を用いることができる。すなわち、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド（95モル%以上のヨードイオンを含有する）の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間沃化銀含有率分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び／又は結晶成長を起させる容器をいう。

【0215】

混合器で調製されたハロゲン化銀粒子を添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平3-213845号公報に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができる。

【0216】

(1) 混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する。

【0217】

(2) 混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う。

【0218】

(3) 保護コロイド水溶液の混合器への注入。

【0219】

上記(3)で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は1質量%以上、好ましくは2～5質量%である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルローズ、澱粉、アセタール、ポリビニルピロリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子量ゼラチンの重量平均分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000以下である。

【0220】

微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

【0221】

本発明によって用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明の微粒子のサイズは好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.1μm以下、特に好ましくは0.01μm以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみを添加してもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全

ハロゲン化銀に対して 0.005～20 モル%、好ましくは 0.01～10 モル% の範囲で混合される。

【0222】

個々の粒子の沃化銀含有率は X 線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数とは少なくとも 100 個、より好ましくは 200 個、特に好ましくは 300 個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式：

(標準偏差/平均沃化銀含有率) × 100 = 変動係数

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第 147,868 号明細書に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 Y_i (モル%) と各粒子の球相当径 X_i (ミクロン) の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X 線回折、EPMA 法 (電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA 法 (X 線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法) を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より 5 nm 程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常 ESCA 法により測定することができる。

【0223】

本発明のハロゲン化銀乳剤には前述の平板状粒子のほかに立方体、8 面体、14 面体などの正常晶粒子や不定形の双晶粒子を使用することができる。

【0224】

本発明のハロゲン化銀乳剤においては、脱塩のために水洗することが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃ の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2～10 の間で選ぶことが好ましく、3～8 の範囲にすることがより好ましい。水洗時の pAg も目的に応じて選べるが 5～10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としては、ヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法の中から選んで用いることができる。

【0225】

但し、凝析沈降法の場合は、一般のハロゲン化銀乳剤で広く採用されているアニオン性ポリマーを用いる方法では行なわないことが好ましい。その理由は後述するように、本発明においては後述のアニオン性界面活性剤が極力存在しない条件下で色素発色団の多層吸着を行なうことが好ましいからである。前記アニオン性ポリマーの多くは、後述のアニオン性界面活性剤の範疇に包含される。これらは脱塩水洗後も、その一部が乳剤に残留し、本発明が目的とする高感度化の効果を減衰せしめる要因となる。

【0226】

本発明において好ましく用いられる脱塩水洗の方法は、半透膜を用いた透析法、またはアニオン性ポリマーを用いない凝析沈降法である。これらは、脱塩水洗時にアニオン性ポリマー等の化合物の添加を必要しないこと、工業的な実用適性があるという点で好ましい。

【0227】

特に後者のアニオン性ポリマーを用いない凝析沈降法は、脱塩水洗のための設備が簡単にできること、再現性に優れるという点で、半透膜を用いた透析法よりも有利である。具体的な例としては、脱塩水洗前に乳剤にフタル化ゼラチンを添加しておき、凝析沈降の際に乳剤の pH を 3～4 の範囲にすることで行なう方法がある。脱塩水洗前に添加するフタル化ゼラチンの量、凝析沈降時の pH の最適条件は、乳剤製造の他の要因がどのような条件であるかによって異なるため一概に言えないが、フタル化ゼラチンの添加量は、添加直後における乳剤中の全分散媒に占めるフタル化ゼラチンの比率が 5% 以上になるような量とし、pH は前述の範囲で行なうと好ましい場合が多い。

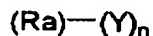
【0228】

前述のアニオン性界面活性剤について説明する。本発明のハロゲン化銀乳剤を製造する際、カチオン性増感色素の分散に用いたり、色素発色団の多層吸着工程において存在させたりすることを避けることが好ましいアニオン性界面活性剤は、下記一般式 (S A A) で表される化合物が挙げられる。

【0229】

一般式 (S A A)

【化12】



【0230】

式中、R a は少なくとも 2 個の炭素原子を含む基を表し、Y は $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、または $-P(=O)(OM)_2$ を表す。M は水素イオン、アルカリ金属イオン、または第四級アンモニウムイオン等のカチオンを表す。

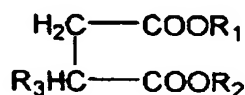
【0231】

さらに、カチオン性増感色素の分散に用いたり、色素発色団の多層吸着工程において存在させたりすることを避けることが好ましいアニオン性界面活性剤としては、下記一般式 (S A B)、一般式 (S A C)、一般式 (S A D)、一般式 (S A E) または一般式 (S A F) で表される化合物を挙げることができる。

【0232】

一般式 (S A B)

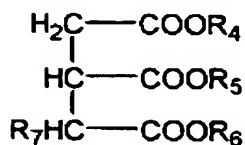
【化13】



【0233】

一般式 (S A C)

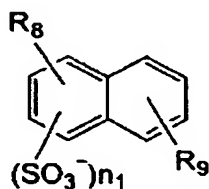
【化14】



【0234】

一般式 (S A D)

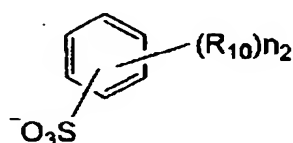
【化15】



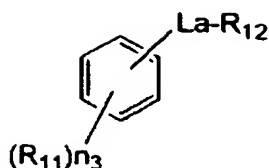
【0235】

一般式 (S A E)

【化16】



【0236】
一般式 (SAF)
【化17】



【0237】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ独立してハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、又はアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、オクタデシル）などを表し、直鎖であっても、分岐鎖であっても良い。また、これらのアルキル基はさらにハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、オクタデシル）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基）などの任意の置換基で置換されていても良い。

【0238】

R_3 、 R_7 、及び R_{12} は、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、または $-P(=O)(OM)_2$ を表す。 M は水素イオン、アルカリ金属イオン、または第四級アンモニウムイオン等のカチオンを表す。

【0239】

n_1 、 n_2 、及び n_3 は、1～3の整数を表す。

【0240】

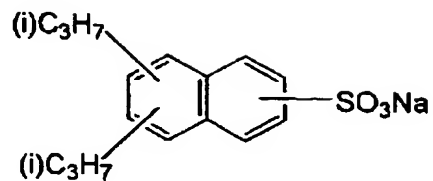
La は連結基（単結合も含む）を表し、好ましくは、単結合、アルキレン基（通常、炭素原子数1～20、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン）、アリーレン基（通常、炭素原子数6～26、例えばフェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（通常、炭素原子数2～20、例えばエチニレン、プロピニレン）、アルキニレン基（通常、炭素原子数2～20、例えばエチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-NR_{51}$ （ R_{51} は水素原子または1価の置換基である。）、ヘテリレン基（通常、炭素原子数1～26、例えば6-クロロ-1, 3, 5-トリアジル-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基）を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素原子数0～100、通常、1以上、または20以下の連結基を表す。

【0241】

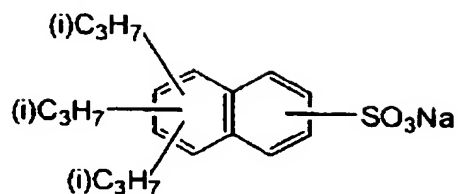
カチオン性増感色素の分散に用いたり、色素発色団の多層吸着工程において存在させたりすることを避けることが好ましいアニオン性界面活性剤の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【化 18】

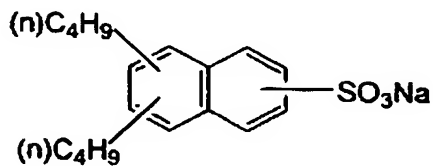
SA-1



SA-2



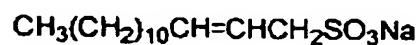
SA-3



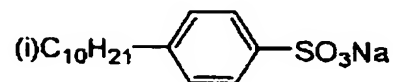
SA-4



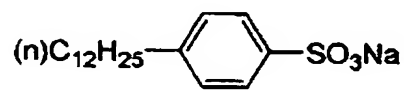
SA-5



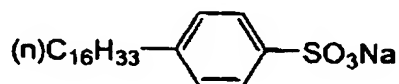
SA-6



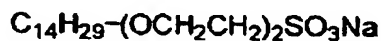
SA-7



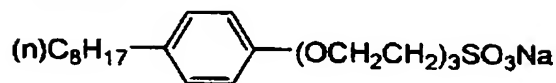
SA-8



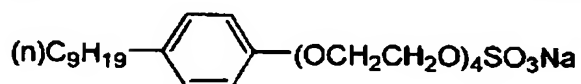
SA-9



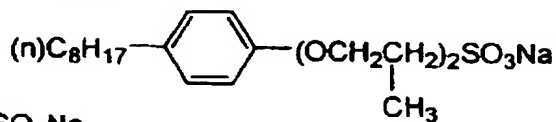
SA-10



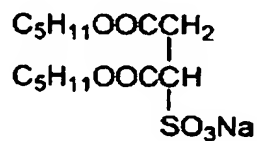
SA-11



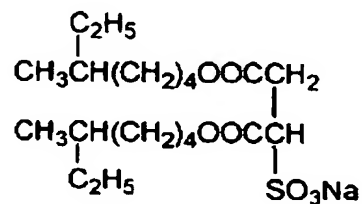
SA-12



SA-13



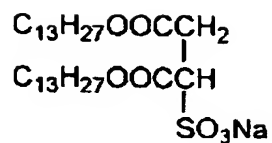
SA-14



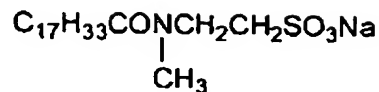
【0242】

【化 19】

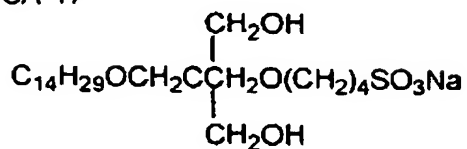
SA-15



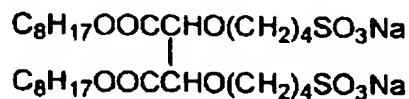
SA-16



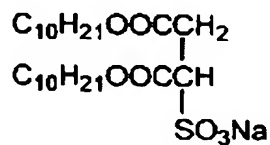
SA-17



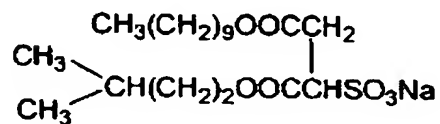
SA-18



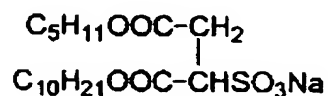
SA-19



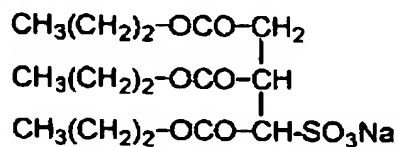
SA-20



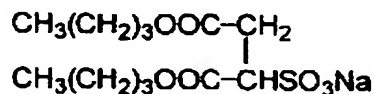
SA-21



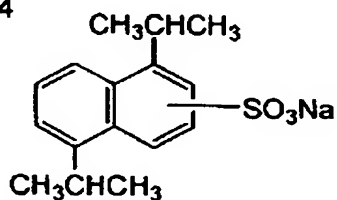
SA-22



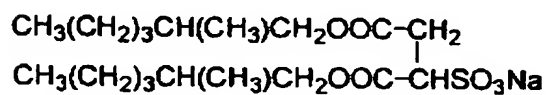
SA-23



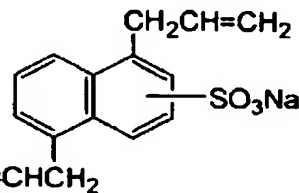
SA-24



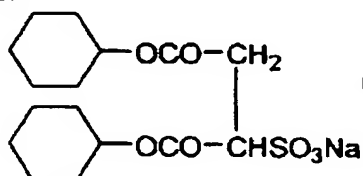
SA-25



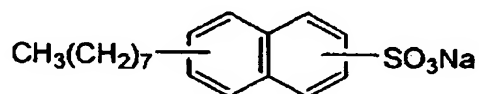
SA-26



SA-27



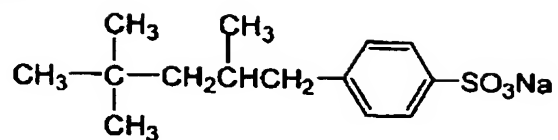
SA-28



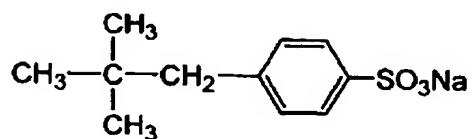
【 0 2 4 3 】

【化 20】

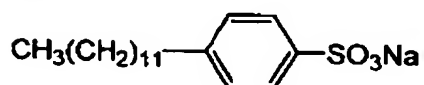
SA-29



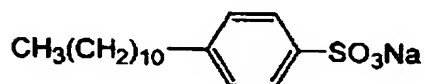
SA-31



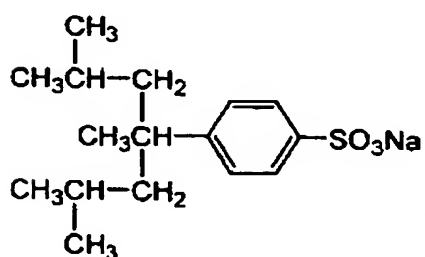
SA-33



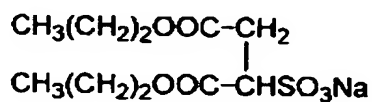
SA-35



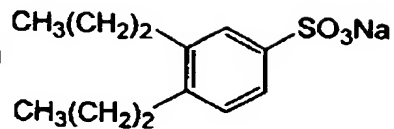
SA-37



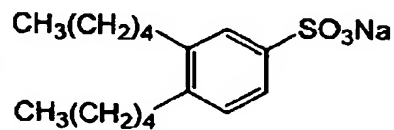
SA-39



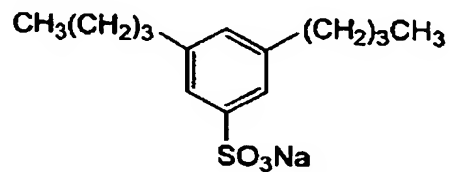
SA-30



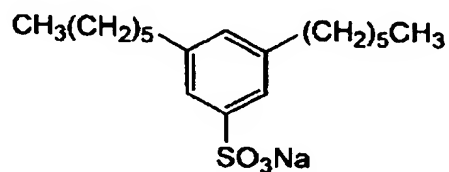
SA-32



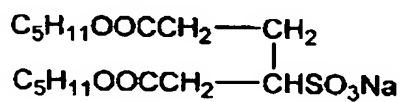
SA-34



SA-36



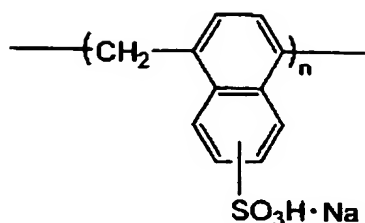
SA-38



【0244】

【化 2 1】

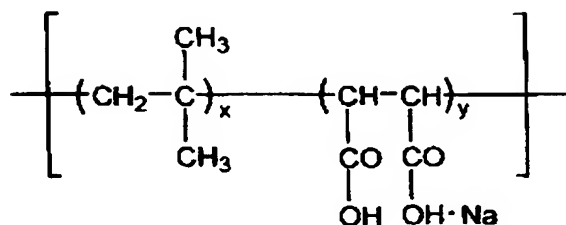
SA-40



【0 2 4 5】

【化 2 2】

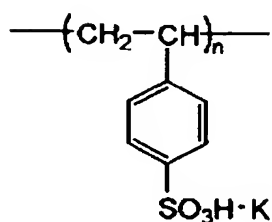
SA-41



【0 2 4 6】

【化 2 3】

SA-42



【0 2 4 7】

尚、前記一般式（SAA）には、ゼラチン、ペプチドおよびアミノ酸が包含されるが、これらについては、前述の色素発色団の多層吸着工程において存在させないことが好ましいアニオン性界面活性剤からは除外される。

【0 2 4 8】

色素発色団の多層吸着工程にある乳剤において、前記アニオン性界面活性剤の量は、ハロゲン化銀 1 モル当り 0.45 g 以下であることが好ましく、0.20 g 以下であることがより好ましい。この量は、色素発色団の多層吸着工程の間に変化することもあり得るが、本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれる全ての色素発色団の添加が完了した直後の時点での量で代表させることができる。該多層吸着工程の全ての時点で前記アニオン性界面活性剤の量が前記の範囲であることが好ましい。

【0 2 4 9】

本発明のハロゲン化銀乳剤においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、金増感、パラジウム増感または貴金属増感の少なくとも 1 つをハロゲン化銀乳剤の製造工程における任意の工程で施すことができる。2 種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核を埋め込むタイプ、粒子表面から浅い位置に埋め込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明では、目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができる。

【0250】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感およびまたは金増感が施されることが好ましい。セレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などの各公報に記載の化合物を用いることが好ましい。

【0251】

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレンシアネート類（例えばアリルイソセレンシアネートの如き脂肪族イソセレンシアネート類）、セレン尿素類、セレンケトン類、セレンアミド類、セレンカルボン酸類（例えば、2-セレンプロピオン酸、2-セレン酪酸）、セレンエステル類、ジアシルセレンイド類（例えば、ビス（3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル）セレンイド）、セレンホスフェート類、ホスフィンセレンイド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【0252】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述したが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0253】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤の製造時に使用し得る非不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号の各公報に記載の化合物を挙げることができる。具体的な非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレンシアン化カリウム、セレンナゾール類、セレンナゾール類の四級塩、ジアリールセレンイド、ジアリールジセレンイド、ジアルキルセレンイド、ジアルキルジセレンイド、2-セレンナゾリジンジオン、2-セレンオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

【0254】

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

【0255】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤に使用し得るセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り 2×10^{-6} モル以上 5×10^{-6} モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは40℃以上80℃以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【0256】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【0257】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤の調製時に使用可能なハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号の公報および明細書に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号

、同 55-2982 号の各公報に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号公報に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号公報に記載された (d) イミダゾール類、(e) 亜硫酸塩、(f) チオシアネートが挙げられる。

【0258】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0259】

上記金増感の金増感剤としては、金の酸化数が +1 価でも +3 価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-7} モル以上 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0260】

本発明で用いられる乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。この硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは 40°C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0261】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第 1,574,944 号、同第 2,410,689 号、同第 2,278,947 号、同第 2,728,668 号、同第 3,501,313 号、同第 3,656,955 号、独国特許第 1,422,869 号、特公昭 56-24937 号、特開昭 55-45016 号の各公報および明細書に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0262】

本発明のハロゲン化銀乳剤には適量の Ca または Mg が含有されていることが好ましい。これにより、本発明の感度向上効果が促進され、また粒状も良化する。Ca または Mg の適量の範囲は、ハロゲン化銀 1 モルあたり 2×10^{-3} モル以上 4×10^{-2} モル以下である。Ca と Mg が共存する場合は、両者の和が前記の範囲に入っていれば良い。前記の範囲より、Ca または Mg の含量が低すぎても高すぎても本発明の感度向上効果は促進されない。

【0263】

また、Ca または Mg の含量が高すぎると、乳剤中に無機塩が析出したり、感光材料の処理時に処理汚れが発生したりし易くなるため、注意が必要である。

【0264】

乳剤への Ca または Mg の添加はハロゲン化銀乳剤製造工程の任意の時期に行なうことができるが、化学増感時に Ca 塩または Mg 塩を添加して乳剤中の含量を調整することが好ましい。特に、色素発色団の一部または全てが添加された後でかつ化学増感開始前に Ca 塩または Mg 塩の添加を行なうことが好ましい。

【0265】

乳剤製造で一般的に用いられるゼラチンは既に Ca を含有しており、その量はゼラチン 1 g 当り 2×10^{-6} モル～ 1×10^{-4} モル程度である。従って、これに Ca 塩または Mg 塩を添加し上乘せして調整してもよいし、必要によりゼラチンを水洗あるいはイオン交換

等の既知の方法に従って脱塩(脱Ca)を行なった後にCa塩またはMg塩を添加して調整してもよい。Ca塩としては硝酸Ca、塩化Caが好ましく、Mg塩としては硝酸Mg、硫酸Mg、塩化Mgが好ましい。

【0266】

CaおよびMgの定量法としては、ICP発光分光分析法により求めることができる。

【0267】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【0268】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg 1~7の低pAgの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8~11の高pHの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0269】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0270】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0271】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物(例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ペルオキシ酸塩(例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$)、ペルオキシ錯体化合物(例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)、過マンガン酸塩(例えば、 KMnO_4)、クロム酸塩(例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩(例えば過沃素酸カリウム)、高原子価の金属の塩(例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム)、およびチオスルホン酸塩などがある。

【0272】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過氧化物、活性ハロゲンを放出する化合物(例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB)が例として挙げられる。

【0273】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0274】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【0275】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤粒子を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤粒子を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤粒子の沃化銀含有率は、ホスト粒子の表面沃化銀含有率より低濃度の沃化銀含有率の沃臭化銀乳剤粒子であり、好ましくは純臭化銀乳剤粒子である。この沃臭化銀乳剤粒子のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀乳剤粒子の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀 1 モルに対して、 $0.005 \sim 5$ モル% が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1$ モル% である。

【0276】

本発明に用いられる乳剤は、ハロゲン化銀乳剤に有用であることが知られている通常のドーパントを用いることができる。通常のドーパントには Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Tl などがある。本発明では、ヘキサシアノ鉄(II)錯体およびヘキサシアノルテニウム錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)が好ましく用いられる。

【0277】

該金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル以上、かつ 10^{-3} モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 1.0×10^{-5} モル以上、かつ 5×10^{-4} モル以下であることが更に好ましい。

【0278】

本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の 50% 以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で $1/2$ 以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に支持体を基準として外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【0279】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

【0280】

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度は pH が 1 以上 10 以下が好ましく、さらに好ましくは pH が 3 以上 7 以下である。

【0281】

本発明のハロゲン化銀感光材料には、以下で説明する、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有させることが好ましい。該化合物は以下のタイプ 1 ~ 5 から選ばれる化合物を指す。

【0282】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)

X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続きX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0283】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

【0284】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上(好ましくは3電子以上)の電子を放出し得る化合物である。言い換えればさらに2電子以上(好ましくは3電子以上)酸化され得る化合物である。

【0285】

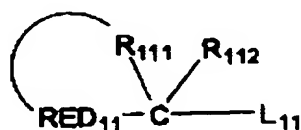
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

【0286】

一般式(A)

【化24】

一般式(A)

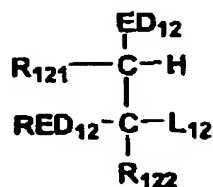


【0287】

一般式(B)

【化25】

一般式(B)



【0288】

一般式(A)においてRED₁₁は1電子酸化され得る還元性基を表し、L₁₁は脱離基を表す。R₁₁₂は水素原子または置換基を表す。R₁₁₁は炭素原子(C)およびRED₁₁と共に、特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。ここに特定の5員もしくは6員の環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

【0289】

一般式(B)においてRED₁₂は1電子酸化され得る還元性基を表し、L₁₂は、脱離基を表す。R₁₂₁およびR₁₂₂は、それぞれ水素原子または置換基を表す。

【0290】

ED₁₂は電子供与性基を表す。一般式(B)においてR₁₂₁とRED₁₂、R₁₂₁とR₁₂₂、またはED₁₂とRED₁₂とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0291】

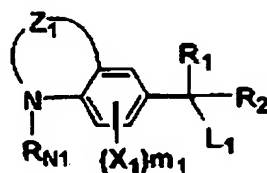
これら化合物は一般式(A)または一般式(B)の、RED₁₁またはRED₁₂で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL₁₁またはL₁₂を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)-L₁₁結合またはC(炭素原子)-L₁₂結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0292】

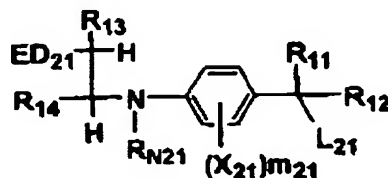
一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)

【化26】

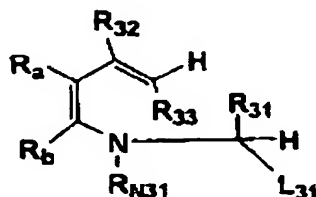
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0293】

一般式(1)においてZ₁は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、R₁、R₂、RN₁はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X₁はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m₁は0~3の整数を表し、L₁は脱離基を表

す。一般式(2)において ED_{21} は電子供与性基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{21} は0~3の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。但し R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。

【0294】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に L_1 、 L_{21} 、または L_{31} を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)- L_1 結合、C(炭素原子)- L_{21} 結合、またはC(炭素原子)- L_{31} 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0295】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において RED_{11} で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する R_{111} と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員~7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上 RED_{11} は1価基名として記述する)。これらは置換基を有していてもよい。

【0296】

置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げら

れる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0297】

一般式 (A) において L_{11} は、 RED_{11} で表される還元性基が1電子酸化された後に初めて結合開裂により脱離し得る脱離基を表し、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{c1}R_{c2}R_{c3}$ 基を表す。

【0298】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしては具体的にアルカリ金属イオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)、アルカリ土類金属イオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+})、重金属イオン (Ag^+ 、 $Fe^{2+/3+}$)、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。 L_{11} がシリル基を表す時、シリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、ここにアルキル基とはメチル、エチル、ベンジル、*t*-ブチル基等が、またアリール基とはフェニル基などが挙げられる。

【0299】

L_{11} がトリアリールホウ素アニオンを表す時、アリール基として好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基で、置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。 L_{11} がトリアルキルスタニル基またはトリアルキルゲルミル基を表す時、ここにアルキル基とは炭素数1~24の、直鎖、分岐、または環状のアルキル基で、置換基を有していてもよく、置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

【0300】

L_{11} が $-CR_{c1}R_{c2}R_{c3}$ 基を表す時、ここに R_{c1} 、 R_{c2} 、 R_{c3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。但し、 R_{c1} 、 R_{c2} 、 R_{c3} のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 R_{c1} 、 R_{c2} 、 R_{c3} として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、*N*-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

【0301】

$-CR_{c1}R_{c2}R_{c3}$ 基として好ましくは、トリチル基、トリ- (*p*-ヒドロキシフェニル)メチル基、1, 1-ジフェニル-1- (*p*-ジメチルアミノフェニル)メチル基、1, 1-ジフェニル-1- (メチルチオ)メチル基、1-フェニル-1, 1- (ジメチルチオ)メチル基、1, 3-ジチオラン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチアン-2-イル基、2-メチル-1, 3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、2-メチル-3-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基、1, 1-ジフェニル-1-ジメチルアミノメチル基、1, 1-ジフェニル-1-モルホリノメチル基等が挙げられる。また $-CR_{c1}R_{c2}R_{c3}$ 基が、 R_{c1} 、 R_{c2} 、 R_{c3} についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一

一般式 (A) から L_{11} を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0302】

一般式 (A) において R_{112} は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。 R_{112} が炭素原子に置換可能な置換基を表す時、ここに置換基とは具体的に、 RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。但し R_{112} が L_{11} と同じ基を表すことはない。

【0303】

一般式 (A) において R_{111} は炭素原子 (C) および RED_{11} と共に、特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。ここに R_{111} が形成する特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。ここにヒドロ体とは、芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) に内在する炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは 2 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味し、ヘキサヒドロ体とは 3 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味し、オクタヒドロ体とは 4 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

【0304】

具体的には、単環の 5 員環の場合の例としてはピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環等が挙げられる。6 員環の単環の場合の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の芳香族環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体が挙げられ、例えばピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環等が挙げられる。6 員環の縮合環の場合の例としてはナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環等が挙げられる。3 環性化合物の場合の例としてはカルバゾール環のテトラヒドロ体のテトラヒドロカルバゾール環やフェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。

【0305】

これらの環構造はさらに置換されていてもよく、その置換基の例としては RED_{11} が有していてもよい置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。これらの環構造の置換基どおしがさらに連結して環を形成していてもよく、ここに新たに形成される環は非芳香族の炭素環またはヘテロ環である。

【0306】

次に本発明の一般式 (A) で表される化合物の好ましい範囲を説明する。

一般式 (A) において L_{11} は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

【0307】

塩のカウンターイオンとして好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン (特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン) が最も好ましい。

【0308】

L_{11} が水素原子を表す時、一般式 (A) で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式 (A) で表される化合物が酸化された後、 L_{11} で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0309】

ここに塩基とは、具体的に約 1 ~ 約 10 の pKa を示す酸の共役塩基である。例えば含窒

素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート($-\text{COO}^-$)、サルフェート($-\text{SO}_3^-$)、またはアミノキシド($>\text{N}^+(\text{O}^-)-$)などが挙げられる。好ましくは約1~約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0310】

これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED₁₁、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

【0311】

L₁₁が水素原子を表す時、該水素原子と塩基部位は8個以下の原子団で連結されていることが好ましい。さらには5個以上、8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。ここで連結原子団としてカウントされるのは、塩基部位の中心的原子(すなわちアニオンを有する原子または孤立電子対を有する原子)と該水素原子とを共有結合で連結する原子団であり、例えばカルボキシレートの場合には $-\text{C}-\text{O}^-$ の2原子がカウントされ、サルフェートの場合には $\text{S}-\text{O}^-$ の2原子がカウントされる。また一般式(A)のCで表される炭素原子も、その数に加えられる。

【0312】

一般式(A)において、L₁₁が水素原子を表し、RED₁₁がアニリン類を表し、かつその窒素原子がR₁₁₁と6員の単環の飽和の環構造(ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、セレノモルホリン環など)を形成する時、該化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有することが好ましく、また同時に該化合物は分子内に内在する塩基部位を有し、その塩基部位と該水素原子とが8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

【0313】

一般式(A)においてRED₁₁は、好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関してはテトラヒドロキノリニル基、テトラヒドロキノキサリニル基、テトラヒドロキナゾリニル基、インドリル基、インドレニル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ベンゾチアゾリニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイミダゾリニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。ここでRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基(電子供与性基の数は、好ましくは4つ以下であり、より好ましくは1~3つ)を有していることが好ましい。ここに電子供与性基とは即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)である。ここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。RED₁₁がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、

活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0314】

一般式 (A) において R_{112} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0315】

一般式 (A) において R_{111} は好ましくは、炭素原子(C)および RED_{11} と共に、以下の特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団である。即ち、単環の5員環の芳香族環であるピロール環、イミダゾール環のテトラヒドロ体に対応するピロリジン環、イミダゾリジン環など。単環の6員環の芳香族環であるピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体。例えば、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環など。縮合環の6員環の芳香族環であるナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環のテトラヒドロ体に対応する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環など。3環性の芳香族環であるカルバゾール環のテトラヒドロ体であるテトラヒドロカルバゾール環や、フェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環などが挙げられる。 R_{111} が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環である。

【0316】

次に一般式 (B) について詳しく説明する。

一般式 (B) において RED_{12} 、 L_{12} は、それぞれ一般式 (A) の RED_{11} 、 L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、 RED_{12} は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的には RED_{11} で記載した1価基名の基が挙げられる。 R_{121} および R_{122} は一般式 (A) の R_{112} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{12} は電子供与性基を表す。 R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0317】

一般式 (B) において ED_{12} で表される電子供与性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)、およびこれら電子供与性基で置換されたアリール基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基など)である。ここで活性メチン基とは、 RED_{11} がアリール基を表すときの置換基として説明したものに同じである。 ED_{12} として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェ

ニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)が好ましい。

【0318】

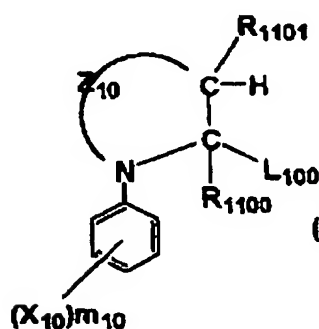
一般式(B)において R_{121} と RED_{12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、インダン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 ED_{12} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 R_{122} と R_{121} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0319】

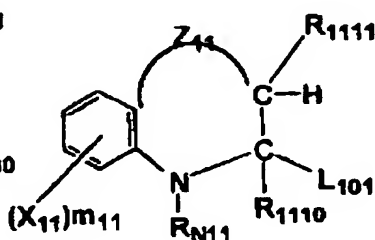
本発明の一般式(A)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(10)～(12)で、また一般式(B)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(13)および(14)で表される。

【化27】

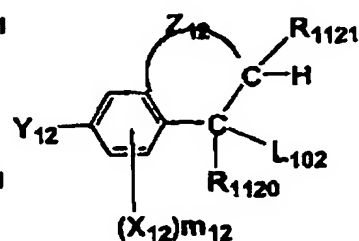
一般式(10)



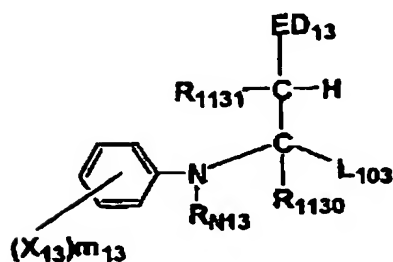
一般式(11)



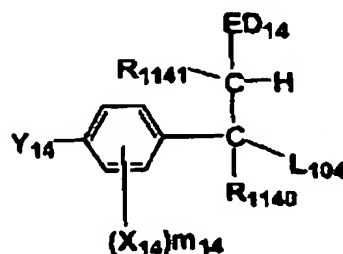
一般式(12)



一般式(13)



一般式(14)



【0320】

一般式(10)~(14)において、 L_{100} 、 L_{101} 、 L_{102} 、 L_{103} 、 L_{104} は一般式(A)の L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 R_{1100} と R_{1101} 、 R_{1110} と R_{1111} 、 R_{1120} と R_{1121} 、 R_{1130} と R_{1131} 、 R_{1140} と R_{1141} は、それぞれ一般式(B)の R_{122} と R_{121} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{13} 、 ED_{14} はそれぞれ一般式(B)の ED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_{10} 、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} はそれぞれベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{10} 、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 、 m_{14} はそれぞれ0~3の整数を表し、これらが複数の時、複数の X_{10} 、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} は同じでも異なってもよい。 Y_{12} および Y_{14} はアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基(ピロリル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジノ基、モルホリノ基など)、ヒドロキシ基、アルコキシ基を表す。

【0321】

Z_{10} 、 Z_{11} 、 Z_{12} は、特定の環構造を形成しうる非金属原子団を表す。 Z_{10} が形成する特定の環構造とは、5員または6員の、単環もしくは縮合環の、含窒素芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体にあたる環構造で、具体的にはピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、などが例として挙げられる。 Z_{11} が形成する特定の環構造とは、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。 Z_{12} が形成する特定の環構造とは、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0322】

R_{N11} 、 R_{N13} はそれぞれ水素原子、または窒素原子に置換可能な置換基である。置換基としては具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アシル基であり、好ましくはアルキル基、アリール基である。

【0323】

X_{10} 、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} で表されるベンゼン環に置換可能な置換基としては、一般式(A)の RED_{11} が有していてもよい置換基の例と同じものが具体例として挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、ニトロ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基等である。 m_{10} 、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 、 m_{14} は好ましくは0~2であり、さらに好ましくは0または1である。

【0324】

Y_{12} および Y_{14} は好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する5~6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基(特にジアルキルアミノ基)または窒素原子で置換する5~6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0325】

一般式(13)において R_{1131} と X_{13} 、 R_{1131} と R_{N13} 、 R_{1130} と X_{13} 、または R_{1130} と R_{N13} とが結合して、環状構造を形成していてもよい。また一般式(14)において R_{1141} と X_{14} 、 R_{1141} と R_{1140} 、 ED_{14} と X_{14} 、または R_{1140} と X_{14} とが結合して、環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員~7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。一般式(13)において R_{1131} と X_{13} とが結合して環状構造を形成する場合、および R_{1131} と R_{N13} とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、

一般式(13)で表される化合物の好ましい例である。一般式(13)において R_{1131} と X_{13} とで形成される環構造としては具体的に、インドリン環(この場合、 R_{1131} は単結合を表すことになる)、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、などが挙げられる。特に好ましくはインドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。一般式(13)において R_{1131} と R_{N13} とで形成される環構造としては具体的に、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環、等が挙げられる。特に好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

【0326】

一般式(14)において R_{1141} と X_{14} とが結合して環状構造を形成する場合、および ED_{14} と X_{14} とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、一般式(14)で表される化合物の好ましい例である。一般式(14)において R_{1141} と X_{14} とが結合して形成する環状構造としては、インダン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、インドリン環などが挙げられる。 ED_{14} と X_{14} とが結合して形成する環状構造としては、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロシンノリン環などが挙げられる。

【0327】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} はそれぞれ独立に脱離基を表し、これは一般式(A)の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、それぞれ独立に一般式(A)の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げらる。 m_1 、 m_{21} は0～3の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0または1である。

【0328】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子または窒素原子に置換可能な置換基を表し、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式(A)の RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。 R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0329】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。置換基としては一般式(A)において RED_{11} が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0330】

一般式(1)において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表す。 Z_1 が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテ

トラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては、一般式 (A) の R_{112} が置換基を表す時の例と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

【0331】

一般式 (1) において Z_1 は好ましくは窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共にテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環を形成する原子団を表す。

【0332】

一般式 (2) において ED_{21} は電子供与性基を表し、これは一般式 (B) の ED_{12} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0333】

一般式 (2) において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0334】

一般式 (3) において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基) および芳香族ヘテロ環基 (例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など) であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式 (1) における X_1 が置換基を表す時に挙げた置換基と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

【0335】

一般式 (3) において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環 (特にフェニル基) を形成する場合が好ましい。

【0336】

一般式 (3) において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が電子求引性基を表す場合も好ましい例の1つである。ここに電子求引性基とは、アシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味し、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0337】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴ってさらにもう1電子を放出し、言い換えればさらに1電子酸化され得る化合物である。ここに結合開裂反応とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0338】

但しタイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上 (好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ) 有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基については後述する。

【0339】

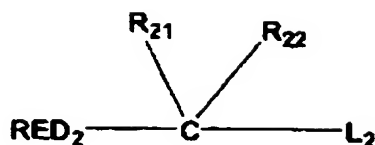
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式 (C) で表される。

【0340】

一般式 (C)

【化 28】

一般式 (C)



【0341】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 RED_2 で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_2 を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) - L_2 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

【0342】

一般式 (C) において RED_2 は一般式 (B) の RED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 L_2 は一般式 (A) の L_{11} について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお L_2 がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 R_{21} 、 R_{22} は水素原子または置換基を表し、これらは一般式 (A) の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 RED_2 と R_{21} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0343】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。置換基としては一般式 (A) の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられる。

【0344】

好ましくは、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0345】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物は 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物であり、ここに結合形成過程とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0346】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位 (炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位) と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0347】

タイプ3の化合物が1電子酸化されて生成する1電子酸化体とはカチオンラジカル種であるが、そこからプロトンの脱離を伴って中性のラジカル種となる場合も在り得る。この1電子酸化体(カチオンラジカル種もしくはラジカル種)が、同じ分子内に共存する炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位と反応し、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合を形成して、分子内に新たな環構造を形成する。その際同時に、もしくはその後、さらに1電子もしくはそれ以上の電子が放出される点にタイプ3の化合物の特徴がある。

【0348】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化された後にこの結合形成反応により新たに環構造を有するラジカル種を生成するが、このラジカル種から直接もしくはプロトンの脱離を伴って、さらに2電子目の電子が放出され、酸化される特徴を有している。

【0349】

タイプ3の化合物にはさらに、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接、プロトンの異動に伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに、直接その2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

【0350】

タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0351】

一般式(D)

【化29】

一般式(D)



【0352】

一般式(D)においてRED₃は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y₃はRED₃が1電子酸化された後に1電子酸化されたRED₃と反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L₃はRED₃とY₃とを連結する連結基を表す。

【0353】

一般式(D)においてRED₃は、一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表す。

一般式(D)においてRED₃は、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(特に含窒素ヘテロ環基が好ましい)であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

【0354】

RED₃として特に好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0355】

ここでRED₃がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基を

有していることが好ましい。ここに電子供与性基とは、即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基、チオモルホリノ基など）である。ここで活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0356】

RE D₃がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0357】

一般式(D)においてY₃で表される反応性基が置換基を有する炭素-炭素2重結合または炭素-炭素3重結合を含む有機基を表す時、その置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1~8）、アリール基（好ましくは炭素数6~12）、アルコシカルボニル基（好ましくは炭素数2~8）、カルバモイル基、アシル基、電子供与性基などである。ここに電子供与性基とは、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~8）、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（好ましくは炭素数1~8）、アリールアミノ基（好ましくは炭素数6~12）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数2~6）、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1~8）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6~12）、およびこれらの基を置換基に有するアリール基（アリール部分の炭素数は好ましくは6~12）である。ヒドロキシ基がシリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる。炭素-炭素2重結合部位および炭素-炭素3重結合部位の例としては、ビニル基、エチニル基が挙げられる。

【0358】

Y₃が置換基を有する炭素-炭素2重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてより好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0359】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y₃は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

【0360】

Y₃が置換基を有する炭素-炭素3重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基と

してはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましく、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0361】

Y_3 が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0362】

Y_3 がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0363】

一般式 (D) において Y_3 で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0364】

一般式 (D) において Y_3 で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、一般式 (D) において RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式 (D) で表される化合物の好ましい例である。

【0365】

一般式 (D) において L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は置換基を有していてもよい。置換基としては、一般式 (D) の RED_{11} が有していてもよい置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

【0366】

一般式 (D) の L_3 で表される基は、一般式 (D) の RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ($X^+\cdot$)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ($X\cdot$) と、一般式 (D) の Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3~7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種 ($X^+\cdot$ または $X\cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3~7個の原子団で連結されていることが好ましい。

【0367】

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基) 基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

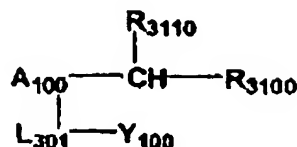
【0368】

一般式 (D) で表される化合物のうち、好ましい化合物は、以下の一般式 (D-1) ~

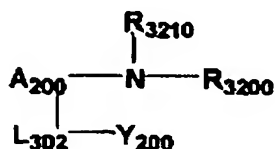
(D-4) によって表される。

【化 30】

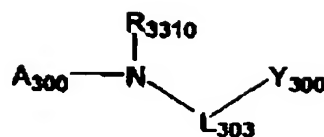
一般式 (D-1)



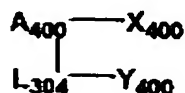
一般式 (D-2)



一般式 (D-3)



一般式 (D-4)



【0369】

一般式 (D-1) ~ (D-4) において A₁₀₀、A₂₀₀、A₄₀₀ はアリーレン基または 2 価のヘテロ環基を表し、A₃₀₀ はアリール基またはヘテロ環基を表す。これらの環基の好ましい範囲は一般式 (D) の R_{ED3} の好ましい範囲と同じである。L₃₀₁、L₃₀₂、L₃₀₃、L₃₀₄ は連結基を表し、これは一般式 (D) の L₃ と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。Y₁₀₀、Y₂₀₀、Y₃₀₀、Y₄₀₀ は反応性基を表し、これは一般式 (D) の Y₃ と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₃₁₀₀、R₃₁₁₀、R₃₂₀₀、R₃₂₁₀、R₃₃₁₀ は水素原子または置換基を表す。R₃₁₀₀、R₃₁₁₀ は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基である。R₃₂₀₀、R₃₃₁₀ は好ましくは水素原子である。R₃₂₁₀ は好ましくは置換基であり、置換基として好ましくはアルキル基またはアリール基である。R₃₁₁₀ は A₁₀₀ と、R₃₂₁₀ は A₂₀₀ と、R₃₃₁₀ は A₃₀₀ と、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここに形成される環構造として好ましくは、テトラリン環、インダン環、テトラヒドロキノリン環、インドリン環などである。X₄₀₀ はヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基を表し、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基で、より好ましくはメルカプト基である。

【0370】

一般式 (D-1) ~ (D-4) のうち、より好ましい化合物は、一般式 (D-2)、(D-3)、(D-4) で表される化合物である。さらに好ましくは一般式 (D-2) または (D-3) で表される化合物である。

【0371】

次にタイプ 4 の化合物について説明する。

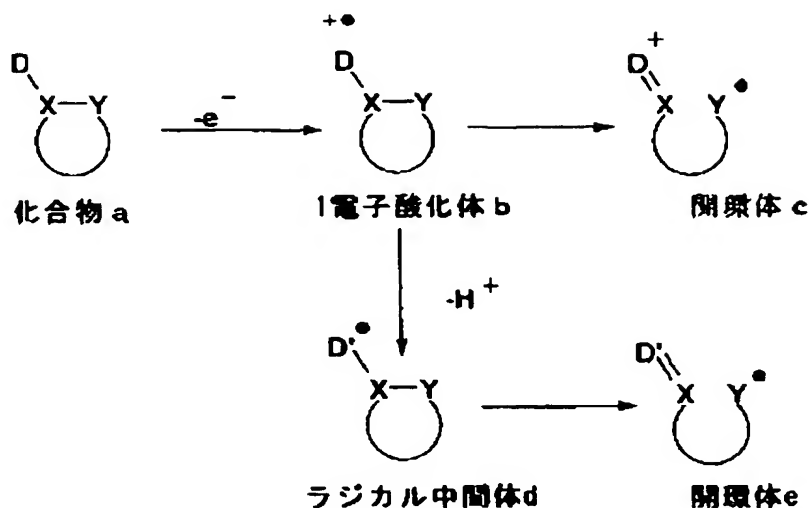
タイプ 4 の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が 1 電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。

【0372】

タイプ 4 の化合物は 1 電子酸化を受けた後に環構造が開裂する。ここで言う環の開裂反

応は、下記で表される形式のものを指す。

【化 3 1】



【0373】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

【0374】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は置換基を有していても良い。

【0375】

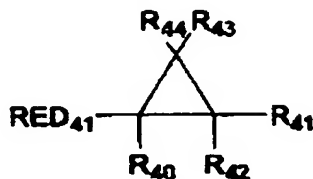
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0376】

一般式(E)

【化 3 2】

一般式(E)

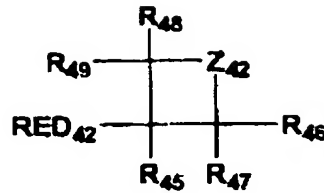


【0377】

一般式(F)

【化 33】

一般式 (F)



【0378】

一般式 (E) および一般式 (F) において RED₄₁ および RED₄₂ は、それぞれ一般式 (B) の RED₁₂ と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀～R₄₄ および R₄₅～R₄₉ は、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としては RED₁₂ が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。一般式 (F) において Z₄₂ は、 $-\text{C R}_{420} \text{R}_{421}-$ 、 $-\text{N R}_{423}-$ 、または $-\text{O}-$ を表す。ここに R₄₂₀、R₄₂₁ は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃ は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0379】

一般式 (E) において R₄₀ は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基であり、特に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【0380】

R₄₁～R₄₄ は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄ がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄ の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄ の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄ の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。電子求引性基は、既に活性メチン基についての説明の中で説明したものと同一である。

【0381】

ここで言うドナー性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、活性メチン基、あるいはRED₄₁ およびRED₄₂ として好ましい基の群から選ばれる基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（単環でも縮環でもよい）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは電子供与性基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基を表す）が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは芳香族ヘテロ環はインドール環、ピロール環、カルバゾール環を表す）、電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは特に3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは3-インドリル基を表す）、電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。

【0382】

一般式 (F) において R_{45} の好ましい範囲は、上述の一般式 (E) の R_{40} のそれと同じである。 $R_{46} \sim R_{49}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、メルカプト基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。特に好ましい $R_{46} \sim R_{49}$ は、 Z_{42} が $-CR_{420}R_{421}-$ で表される基の場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基であり、 Z_{42} が $-NR_{423}-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、 Z_{42} が $-O-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0383】

Z_{42} として好ましくは $-CR_{420}R_{421}-$ または $-NR_{423}-$ であり、より好ましくは $-NR_{423}-$ である。 R_{420} 、 R_{421} は好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基である。 R_{423} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チアゾリル基である。

【0384】

$R_{40} \sim R_{49}$ および R_{420} 、 R_{421} 、 R_{423} の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が 40 以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数 30 以下で、特に好ましくは総炭素数 15 以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位 (RED_{41} 、 RED_{42} あるいは Z_{42}) と結合して環を形成していても良い。

【0385】

本発明のタイプ 1、3、4 の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」であることが好ましい。本発明のタイプ 1、3、4 の化合物は、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ 2 の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はさらに好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0386】

本発明のタイプ 1～4 の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基 ($-C(=S)-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ 2 の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0387】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも 1 つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イ

ソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0388】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソオキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0389】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0390】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀($>\text{NAg}$)を形成しうる $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0391】

吸着性基としてスルフィド基とは、“ $-\text{S}-$ ”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アリーレン(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また $-\text{S}-\text{S}-$ 基となってもよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環または1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

【0392】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリー

アンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0393】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号公報の4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0394】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀($>NAg$)を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0395】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基($-SH$)は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

【0396】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアジアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0397】

吸着性基は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においては、 RED_{11} 、 RED_{12} 、 RED_2 、 RED_3 に、一般式(E)、(F)においては、 RED_{41} 、 R_{41} 、 RED_{42} 、 $R_{46} \sim R_{48}$ に、一般

式(1)～(3)においては、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} 、 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式(A)～(F)全て、 RED_{11} ～ RED_{42} に置換されていることがより好ましい。

【0398】

分光増感色素の部分構造とは、分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においては、 RED_{11} 、 RED_{12} 、 RED_2 、 RED_3 に、一般式(E)、(F)においては、 RED_{41} 、 R_{41} 、 RED_{42} 、 R_{46} ～ R_{48} に、一般式(1)～(3)においては、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} 、 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式(A)～(F)全て、 RED_{11} ～ RED_{42} に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.ハマー(Hamer)のザ・シアニン・ダイ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ(The Cyanine dyes and Related Compounds) (インターサイエンス・パブリッシャーズ(Interscience Publishers), ニューヨーク(New York), 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平11-95355号公報(米国特許6,054,260号)の7～14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0399】

本発明のタイプ1～4の化合物は、その総炭素数が10～60の範囲のものが好ましい。より好ましくは10～50、さらに好ましくは11～40であり、特に好ましくは12～30である。

【0400】

本発明のタイプ1～4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続き反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4V、より好ましくは約0.3～約1.0Vの範囲である。

【0401】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水(0.1Mの過塩素酸リチウムを含む)＝80%：20%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極(SCE)を参照電極に用いて、25℃で、0.1V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

【0402】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続き反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5V～-2Vであり、より好ましくは-0.7V～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9V～-1.6Vである。

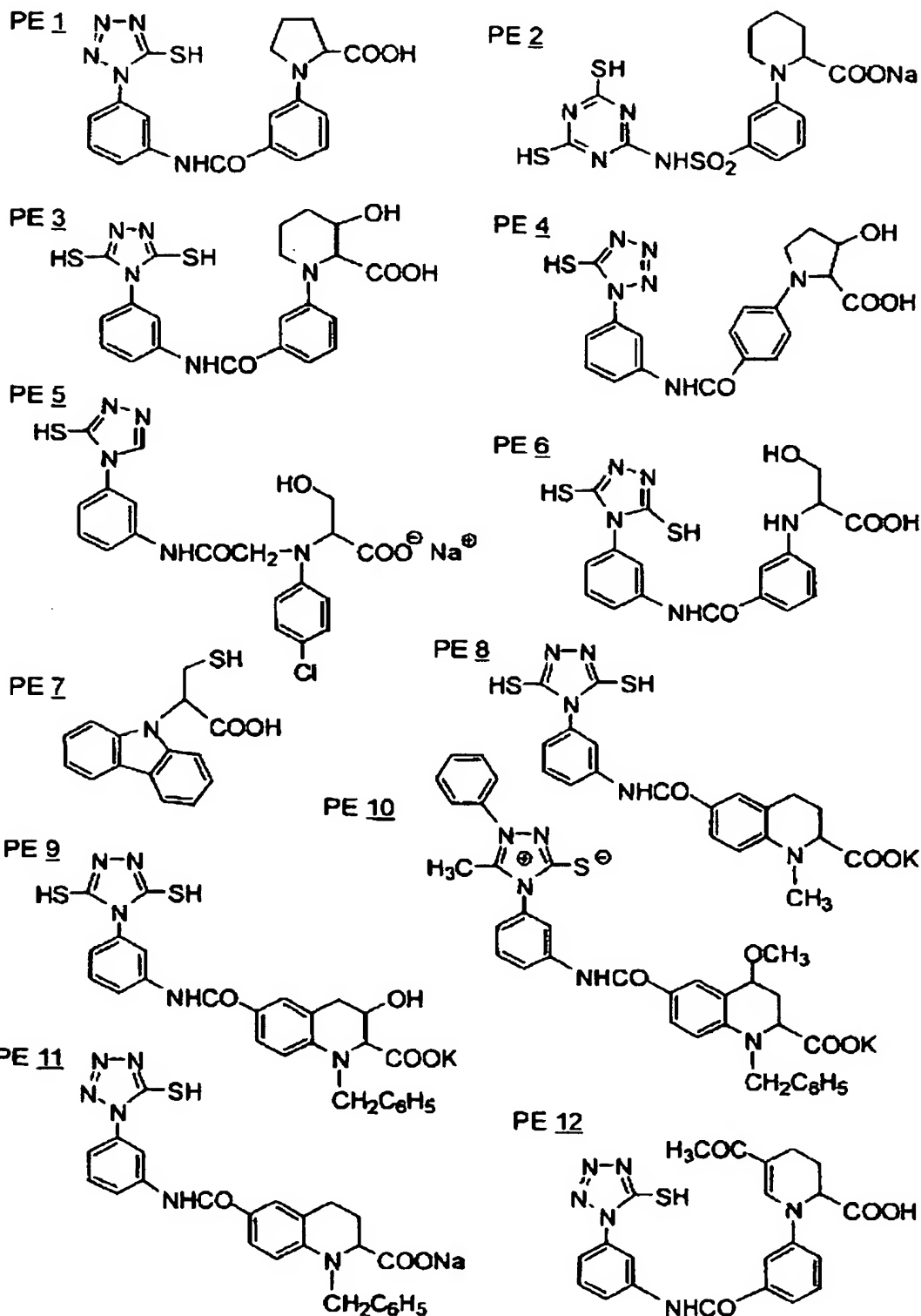
【0403】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続き反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

【0404】

以下に本発明のタイプ1～4の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

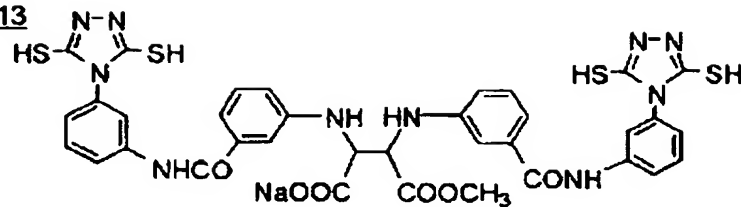
【化34】



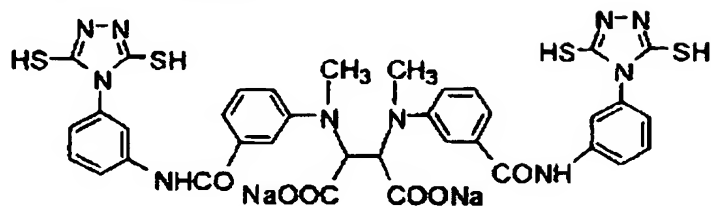
【0405】

【化 35】

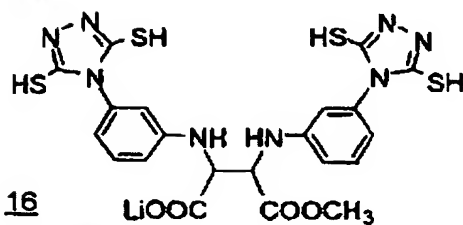
PE 13



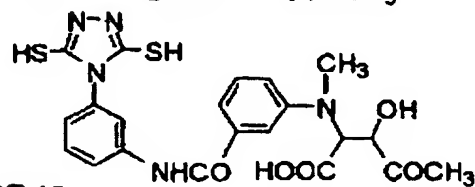
PE 14



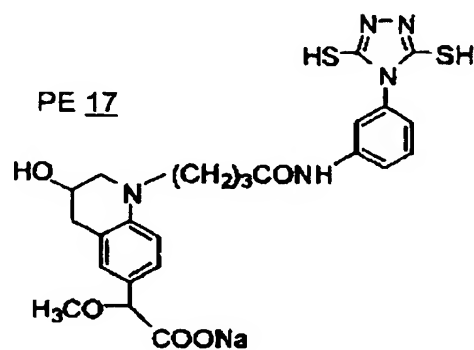
PE 15



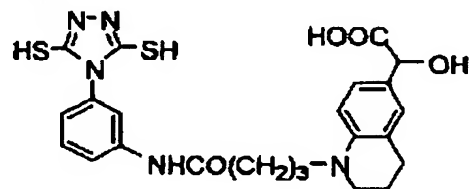
PE 16



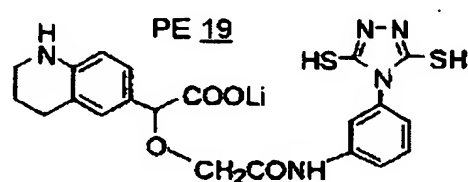
PE 17



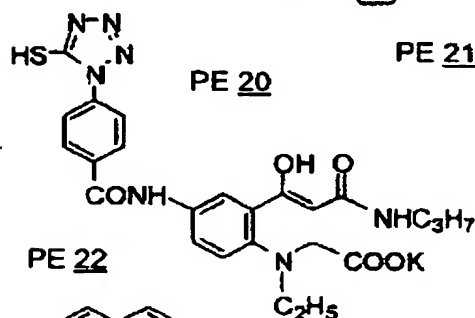
PE 18



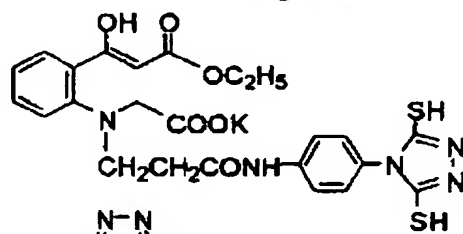
PE 19



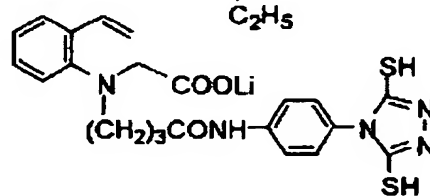
PE 20



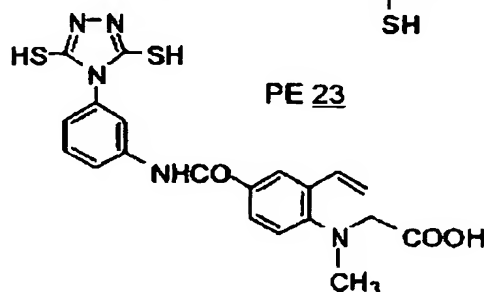
PE 21



PE 22

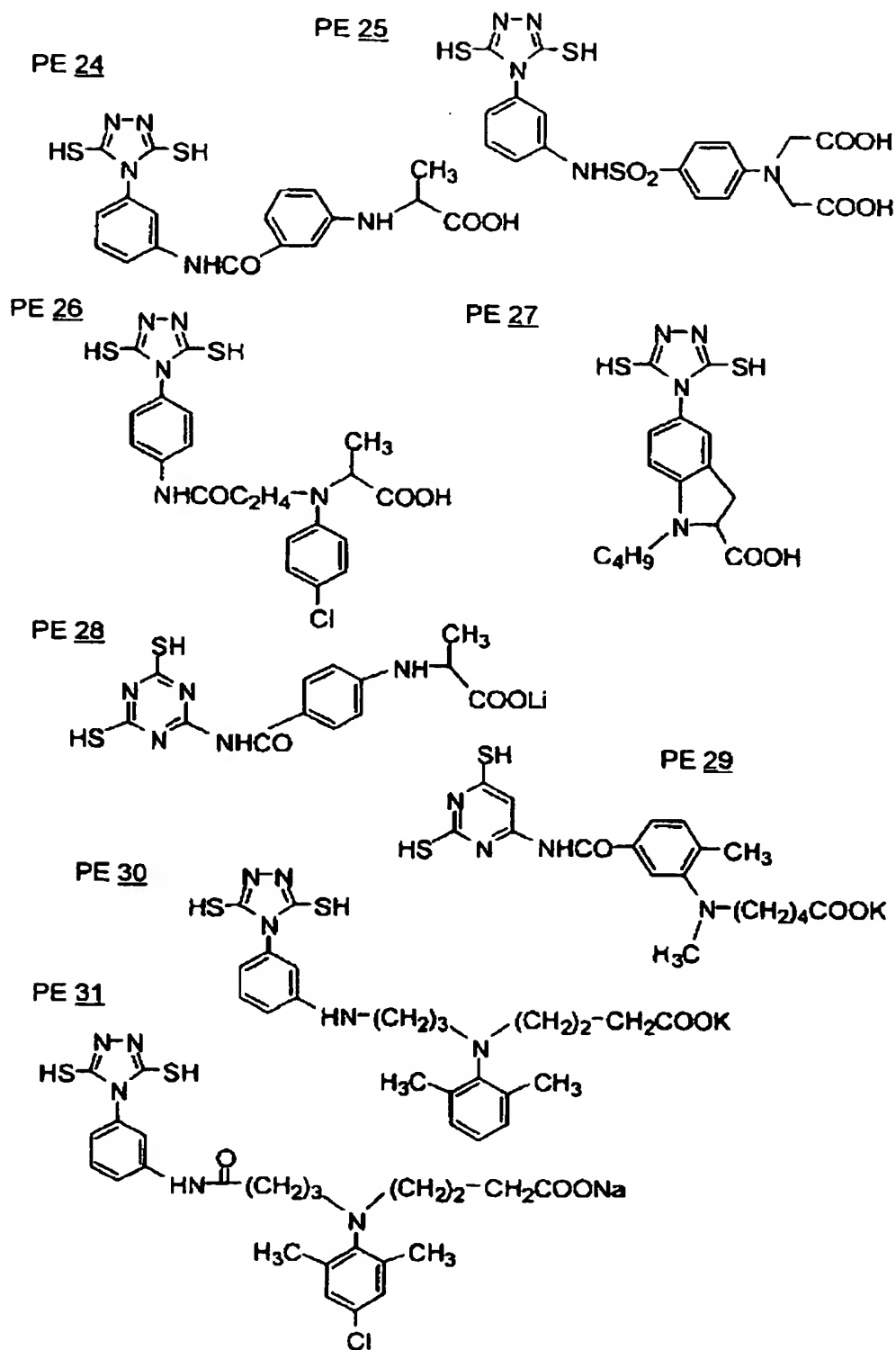


PE 23



【0406】

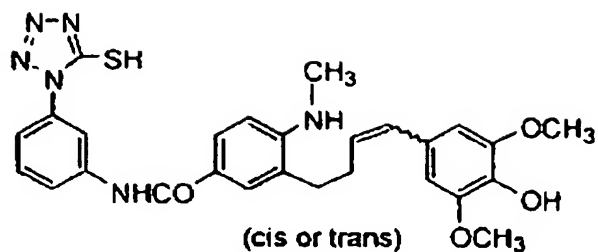
【化 36】



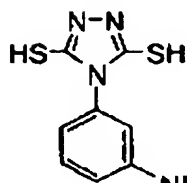
【0407】

【化 37】

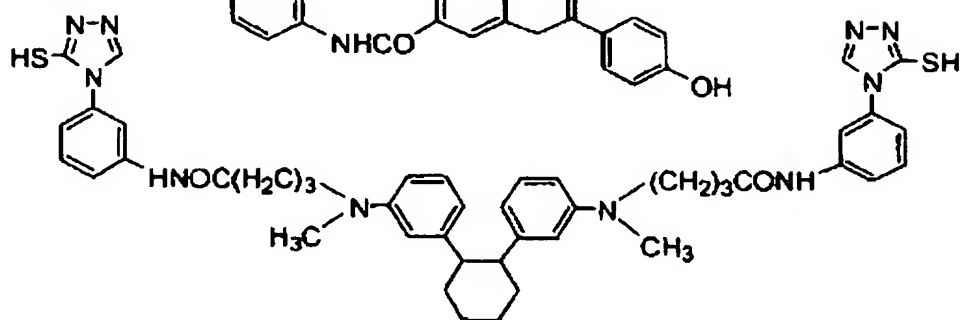
PE 32



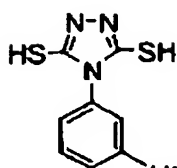
PE 33



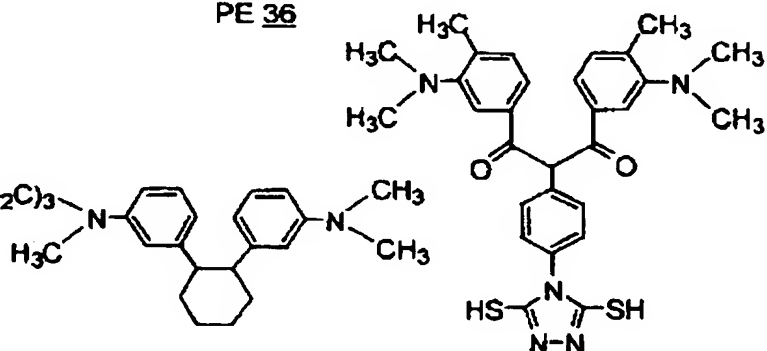
PE 34



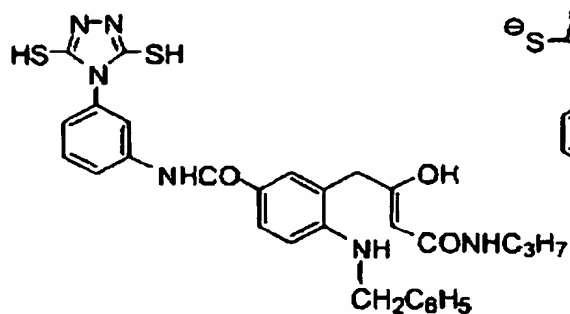
PE 35



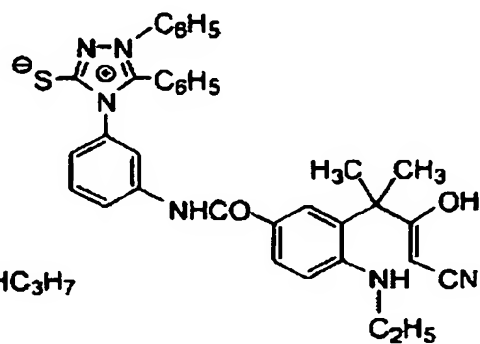
PE 36



PE 37

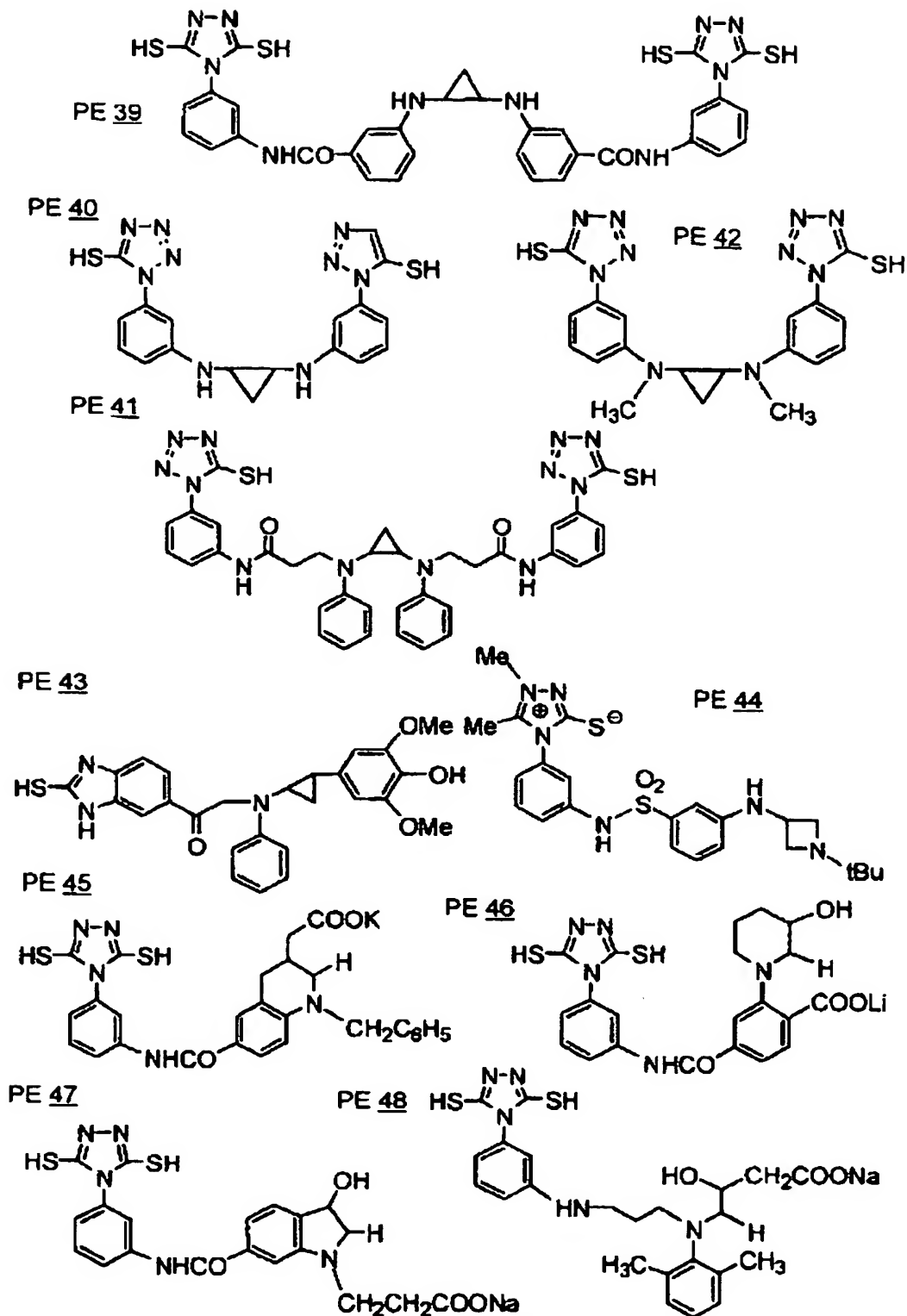


PE 38



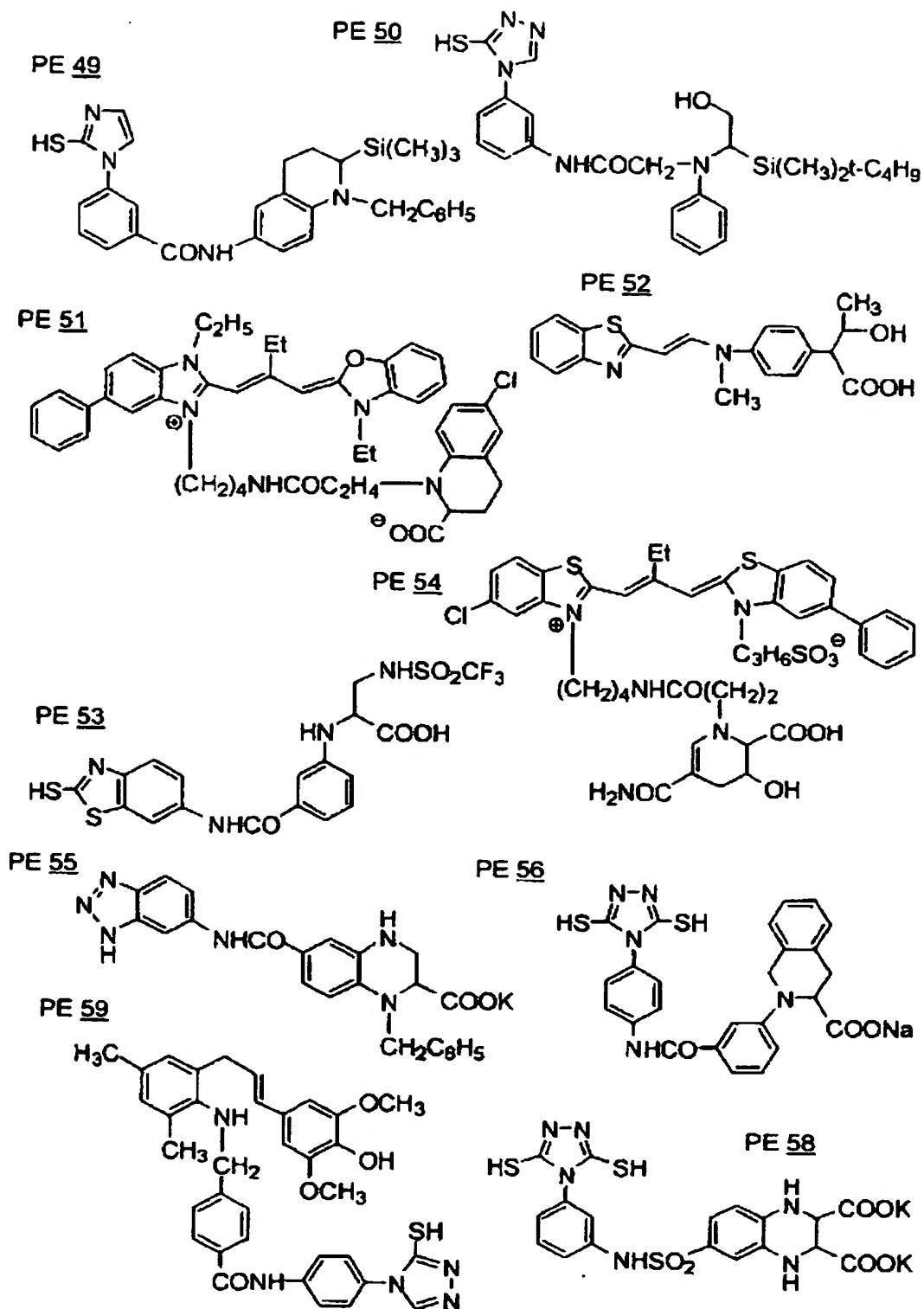
【0408】

【化38】



【0409】

【化 39】



【0410】

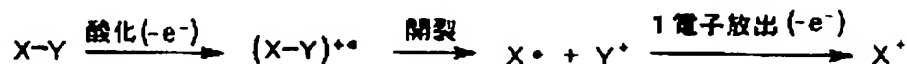
本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特開2003-114487号、特開2003-114486号、特開2003-140287号、特開2003-75950号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明のタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

【0411】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物は $X-Y$ で表され、ここに X は還元性基を、 Y は脱離基を表し、 X で表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き $X-Y$ 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【化40】



【0412】

タイプ5の化合物は、好ましくはその酸化電位が $0 \sim 1.4$ Vであり、より好ましくは 0.3 V ~ 1.0 Vである。また上記反応式において生成するラジカル X^\bullet の酸化電位は -0.7 V ~ -2.0 Vであることが好ましく、 -0.9 V ~ -1.6 Vがより好ましい。

【0413】

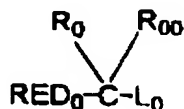
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0414】

一般式(G)

【化41】

一般式 (G)



【0415】

一般式(G)において RED_0 は還元性基を表し、 L_0 は脱離基を表し、 R_0 および R_{00} は水素原子または置換基を表す。 RED_0 と R_0 、および R_0 と R_{00} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。 RED_0 は一般式(C)の RED_2 と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 R_0 および R_{00} は一般式(C)の R_{21} および R_{22} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但し R_0 および R_{00} が、水素原子を除いて、 L_0 と同義の基を表すことはない。 RED_0 と R_0 とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)の RED_2 と R_{21} が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。 R_0 と R_{00} とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)において L_0 は、一般式(C)の L_2 と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0416】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0417】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1~4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、セレノオキシ基($-C=Se-$)、テルルオキシ基($-C=Te-$)、セレノ基($-Se-$)、テルロ基($-Te-$)、または活性メチン基が挙げられる。ここでセレノオキシ基($-C=Se-$)およびテルルオキシ基($-C=Te-$)とは、チオン基($-C=S-$)を有する化合物の Se もしくは Te 誘導体であり、チオン基について説明

した様に、セレンアミド基 ($-C=Se-NH-$) またはテルルアミド基 ($-C=Te-NH-$) を含む基であってもよい。セレン基 ($-Se-$) およびテルル基 ($-Te-$) とは、これもまたスルフィド基 ($-S-$) を有する化合物の Se もしくは Te 誘導体であり、スルフィド基を有する化合物の Se もしくは Te 置換体がそのままその例として挙げられる。活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0418】

一般式 (G) で表される化合物が有する吸着性基として好ましくは、メルカプト基(またはその塩)、チオン基 ($-C=S-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基であり、さらに好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基であり、これらはタイプ 1~4 の化合物が有していてもよい吸着性基の好ましい範囲について説明したものと同一である。吸着性基は、一般式 (G) のどこに置換されていてもよいが、好ましくは RED_0 または R_0 に、より好ましくは、 RED_0 に置換されていることが好ましい。

【0419】

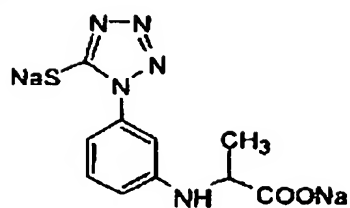
一般式 (G) で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ 1~4 の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じである。

【0420】

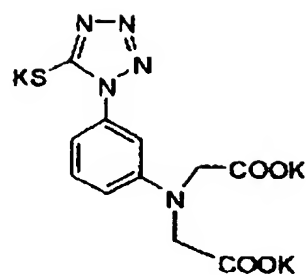
以下に一般式 (G) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【化 4 2】

G-1

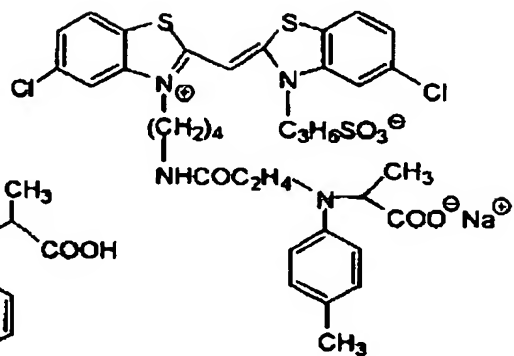
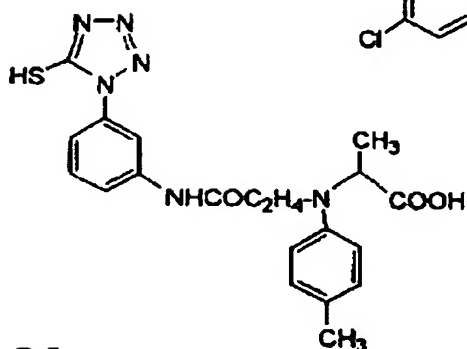


G-2

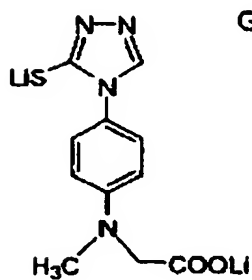


G-4

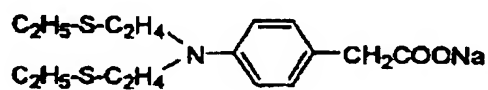
G-3



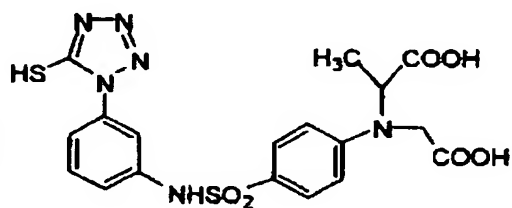
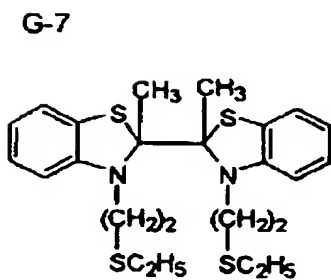
G-5



G-6



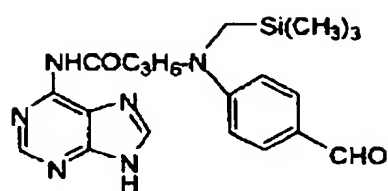
G-8



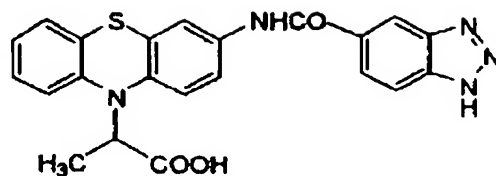
【 0 4 2 1】

【化 4 3】

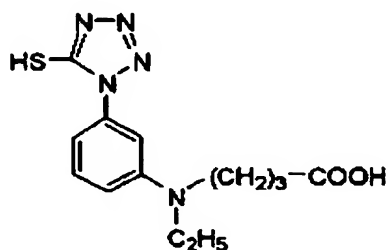
G-9



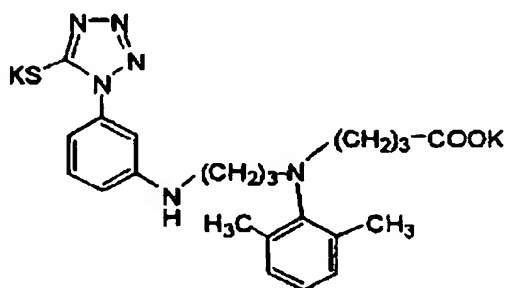
G-10



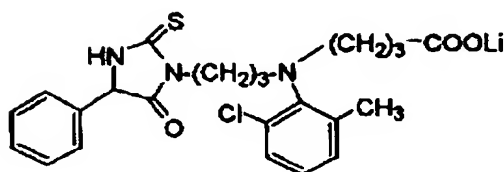
G-11



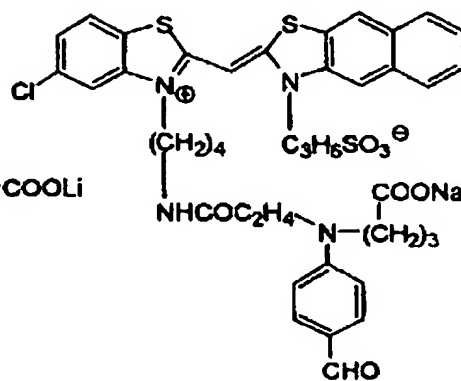
G-12



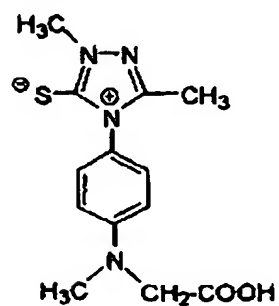
G-13



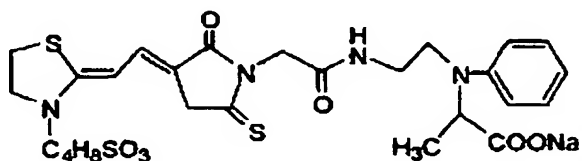
G-14



G-15



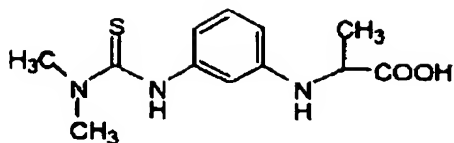
G-16



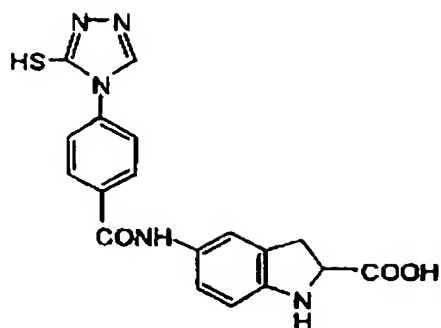
【 0 4 2 2 】

【化44】

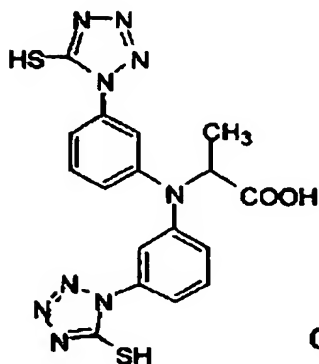
G-17



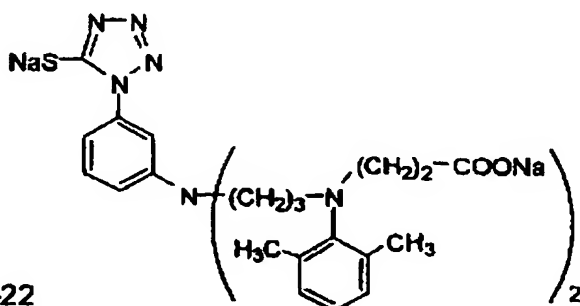
G-18



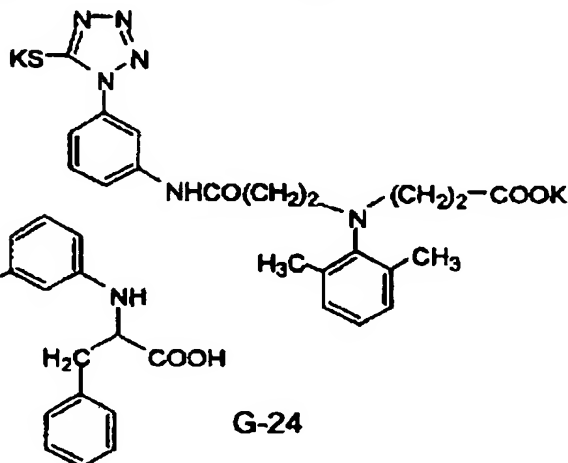
G-19



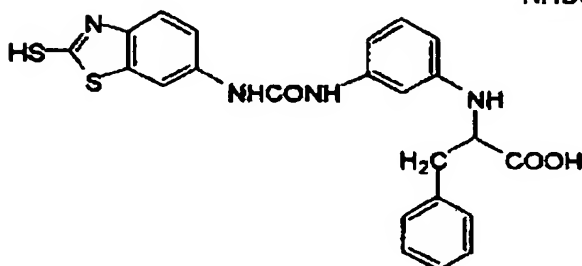
G-20



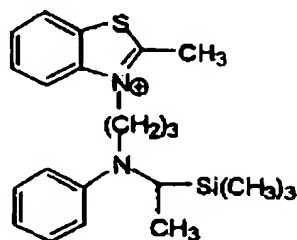
G-22



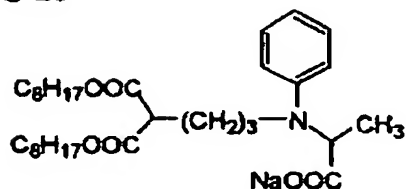
G-21



G-24



G-23



【0423】

一般式 (G) で表される化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号公報(28~32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1~S-37)、特開平9-211774号公報、特開平11-95355号公報(化合物INV1~36)、特表2001-500996号公報(化合物1~74、80~87、92~122)、米国特許第5,747,235号明細書、米国特許第5,747,236号明細書、欧州特許出願公開第786692A1号明細書(化合物INV1~35)、欧州特許出願公開第893732A1号明細書、米国特許第6,054,260号明細書、米国特許第5,994,051号明細書などの特許公報および明細書に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0424】

本発明のタイプ1～5の化合物は、乳剤調製時、感材製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時、塗布前である。

【0425】

本発明のタイプ1～5の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0426】

本発明のタイプ1～5の化合物は、乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

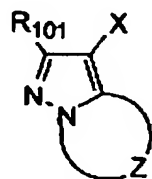
【0427】

本発明のハロゲン化銀感光材料においては、下記一般式(M)または一般式(U)の化合物を使用することが好ましい。該化合物を使用することで本発明の高感度化効果に加え、更なる高感度化を達成することが可能である。

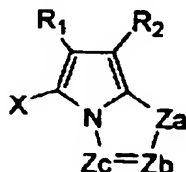
【0428】

該化合物は現像時に乳剤表面の増感色素の吸着を弱め、通常では現像されない潜像を活性化することで高感度化効果を発現すると考えられる。現像開始点の数が増加するため、粒状性の向上効果も併せ持つ。

【化45】



(M)



(U)

【0429】

一般式(M)中、R₁₀₁は、水素原子または、置換基を表す。Zは、窒素原子を2から4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。Xは、水素原子、若しくは置換基を表す。

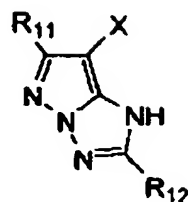
【0430】

一般式(U)中、Z_aは、-NH-または、-CH(R₃)-を表し、Z_b及びZ_cは、それぞれ独立して-C(R₄)=、または、-N=を表す。R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立してハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上、1.0以下の電子吸引性基を表す。R₄は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つのR₄が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。Xは、水素原子、若しくは置換基を表す。

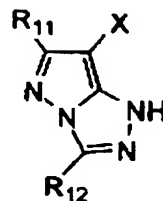
【0431】

以下、本化合物について詳細に説明する。式(M)で表される骨格のうち好ましい骨格は、1H-ピラゾロ[1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール、1H-ピラゾロ[5, 1-c][1, 2, 4]トリアゾールであり、それぞれ式(M-1)及び式(M-2)で表される。

【化 46】



(M-1)



(M-2)

【0432】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は、置換基を表し、 X は、水素原子若しくは、置換基を表す。

【0433】

式 (M-1) 若しくは (M-2) における置換基 R_{11} 、 R_{12} 、 X について詳しく説明する。

R_{11} は、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子）、アルキル基（炭素数1～60。例えば、メチル、エチル、プロピル、i s o -ブチル、t -ブチル、t -オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル）、アルケニル基（炭素数2～60。例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（炭素数5～60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル）、アリール基（炭素数6～60。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル）、アシルアミノ基（炭素数2～60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド）、スルホンアミド基（炭素数1～60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（炭素数2～60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ）、ウレタン基（炭素数2～60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ）、アルコキシ基（炭素数1～60。例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（炭素数6～60。例えば、フェノキシ、2, 4-ジ-t-アミルフェノキシ、4-t-オクチルフェノキシ、ナフトキシ）、アルキルチオ基（炭素数1～60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（炭素数6～60。例えば、フェニルチオ、4-トデシルオキシフェニルチオ）、アシル基（炭素数1～60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル）、スルホニル基（炭素数1～60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル）、シアノ基、カルバモイル基（炭素数1～60。例えば、N, N-ジシクロヘキシルカルバモイル）、スルファモイル基（炭素数0～60。例えば、N, N-ジメチルスルファモイル）、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基（炭素数1～60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ）、アリールアミノ基（炭素数6～60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ）、複素環基（炭素数0～60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3～8、より好ましくは5～6であり、例えば、後述するXの項で例示した基）、アシルオキシ基（炭素1～60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリストイルオキシ、ベンゾイルオキシ）が好ましい。

【0434】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有する

ものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0435】

これらの置換基のうち、好ましい R_{11} としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。特に好ましくは、分岐のアルキル基である。

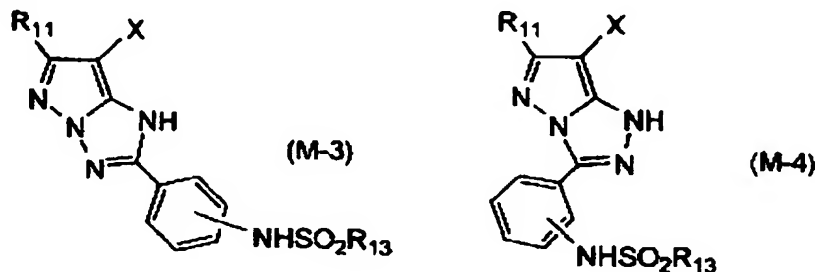
【0436】

R_{12} は、 R_{11} について例示した置換基が好ましく、さらに好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基であり、一般式(M-3)、(M-4)で表される化合物が好ましい。

【0437】

一般式(M)中の R_{101} 、X、及びZを含むアゾール環上の置換基の炭素数の総和に特に制限はないが、乳剤粒子への吸着性を高め、感度/粒状比の改良効果を高める上で13以上60以下が好ましく、20以上50以下がさらに好ましい。

【化47】



【0438】

式中、 R_{11} 、Xは、一般式(M-1)、(M-2)と同義であり、 R_{13} は、置換基を表す。 R_{13} の置換基としては、 R_{11} の例として先に列挙した置換基が好ましい挙げられる。置換基としてさらに好ましくは、置換アリール基、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。この場合の置換基としては、 R_{11} の例として先に列挙した置換基が好ましい。

【0439】

Xは、水素原子若しくは置換基を表し、置換基としては、 R_{11} の例として先に列挙した置換基が好ましい。Xの置換基としてより好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基若しくは、現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等)、アリールオキシ基(4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等)、アシルオキシ基(アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘプタフルオロブチルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-(2,4-ジtert-アミルフェノキシ)ブチルアミノフェニルチオ等)、複素環チオ基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、複素環オキシ基(2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロ

ロー1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5, 5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5, 5-ジメチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0440】

Xの置換基として特に好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、アルキルチオ基または、1-ピラゾリル基である。

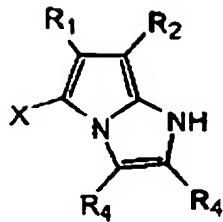
【0441】

前記一般式(M-1)、(M-2)で表される、本発明に好ましく使用される化合物は、R₁₁、R₁₂を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。本発明において、好ましくは、一般式(M-1)であり、更に一般式(M-3)がより好ましい。

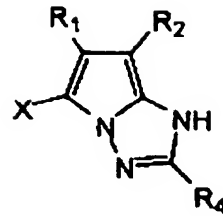
【0442】

次に、一般式(U)について説明する。本発明の一般式(U)において具体的には、下記一般式(U3)～(U10)で表わされる。

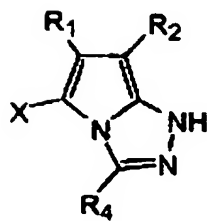
【化 4 8】



(U 3)



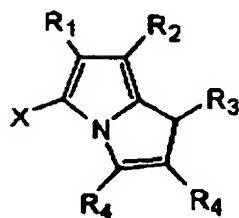
(U 4)



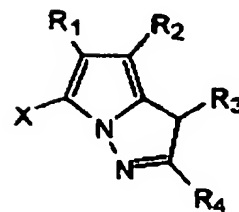
(U 5)



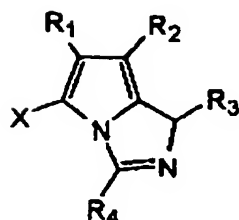
(U 6)



(U 7)



(U 8)



(U 9)



(U 10)

【0 4 4 3】

式中、 $R_1 \sim R_4$ 、及び X は、一般式 m 及び (U) におけるそれぞれと同義である。

【0 4 4 4】

本発明において、一般式 (U3)、(U4)、(U5)、(U8) で表される化合物が好ましく、特に (U4) で表される化合物が好ましい。

【0 4 4 5】

一般式 (U) において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表わされる置換基は、ハメットの置換基数 σ_p 値が、0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_p 値が、0.2 以上 0.8 以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平

衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. ハメット (Hammett) により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、J. A. デーン (Dean) 編「ラングス・ハンドブック・オブ・ケミストリー (Lange's Handbook of Chemistry)」第12版、1979年 (マックグロウ ヒル (McGraw-Hill)) や「化学の領域増刊」、122号、96～103頁、1979年 (南江堂)、ケミカル・レビュー (Chemical Review), 91巻、165頁～195頁、1991年に詳しい。

【0446】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含される事は勿論である。

【0447】

σ_p 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有する事が可能な基は、後述する R_4 で挙げるような置換基を更に有していてもよい。

【0448】

R_1 、 R_2 及び R_3 として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【0449】

R_1 と R_2 の組み合わせとして好ましくは、 R_1 がシアノ基で、 R_2 がアルコキシカルボニル基の時である。

R_4 は、水素原子もしくは置換基を表し、置換基としては、上記の R_{11} に列挙した置換基が挙げられる。

【0450】

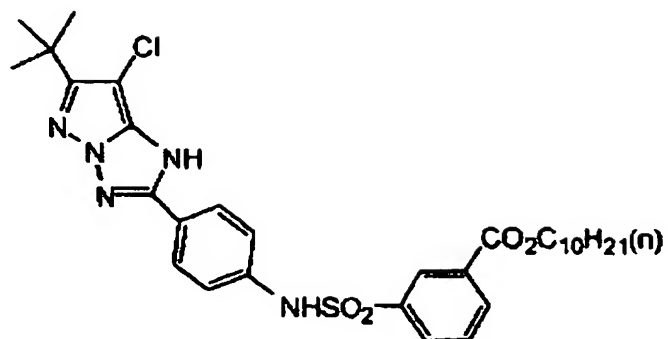
R_4 の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。Xは、一般式(M)と同じである。

【0451】

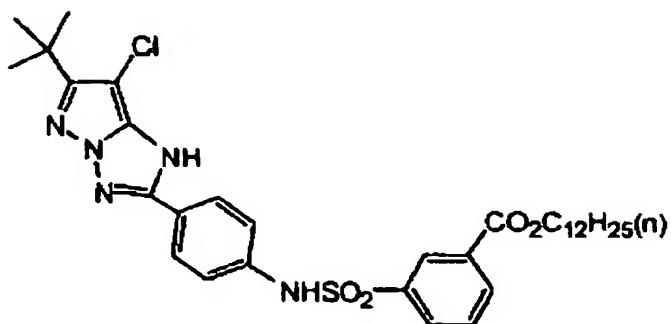
以下に本発明に好ましく使用される一般式(M)の化合物及び一般式(U)の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【化 4 9】

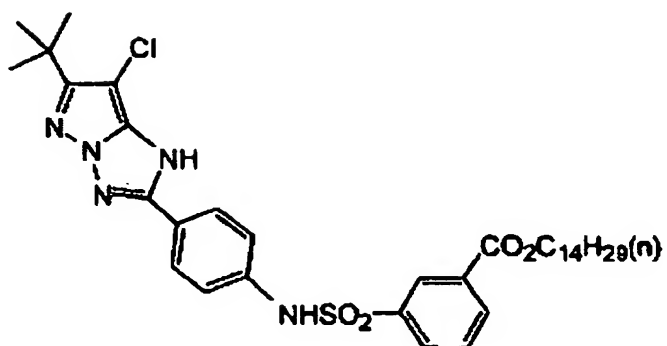
D A(1)



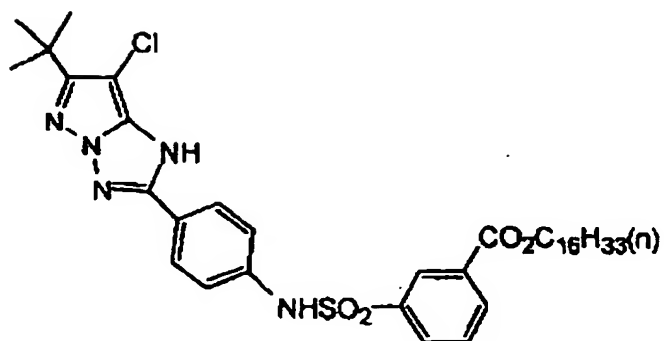
D A(2)



D A(3)



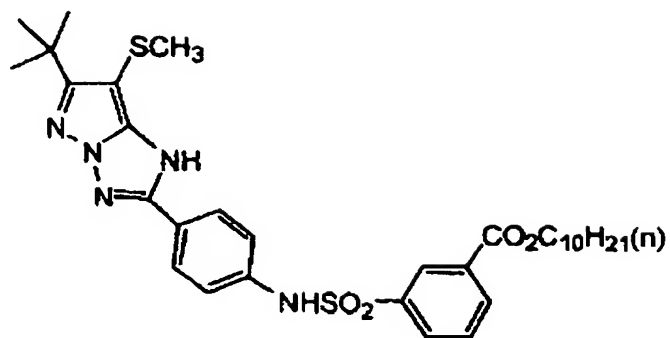
D A(4)



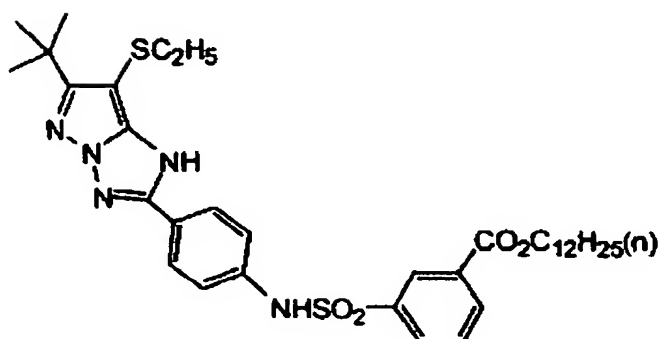
【 0 4 5 2 】

【化 50】

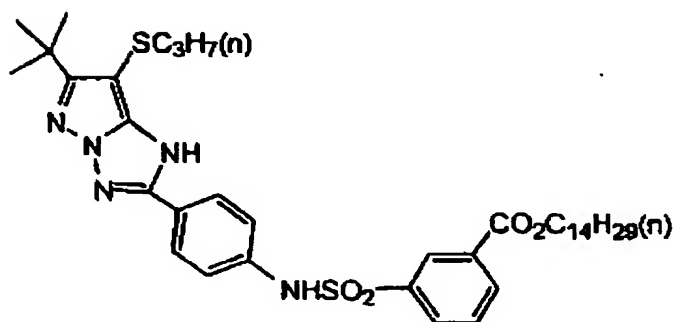
DA(5)



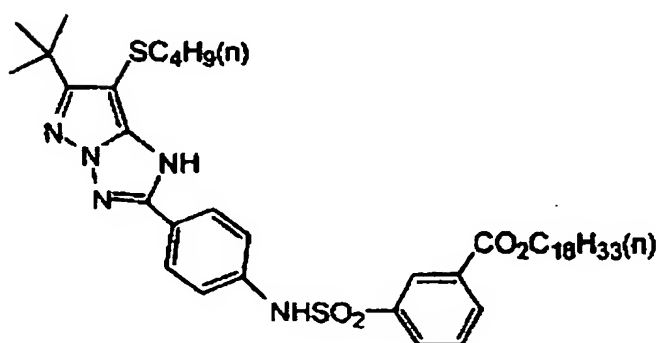
DA(6)



DA(7)



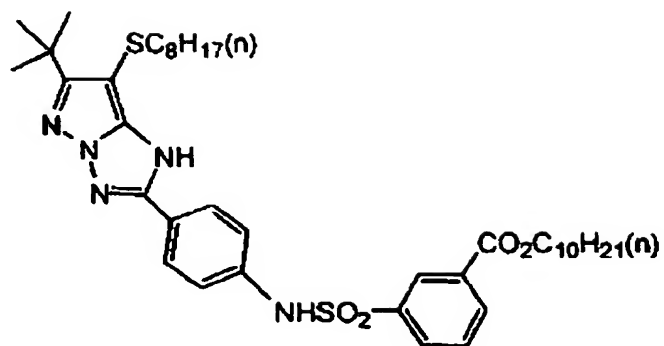
DA(8)



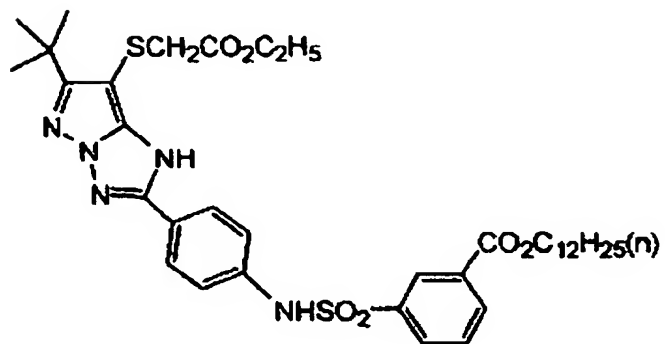
【0453】

【化 5 1】

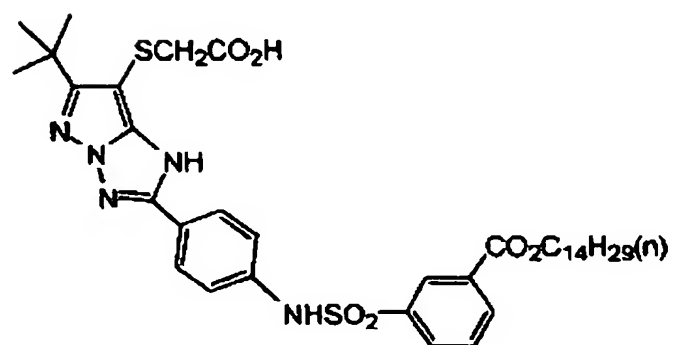
D A(9)



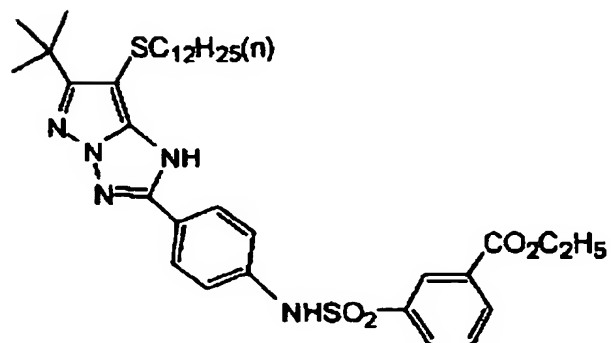
D A(10)



D A(11)



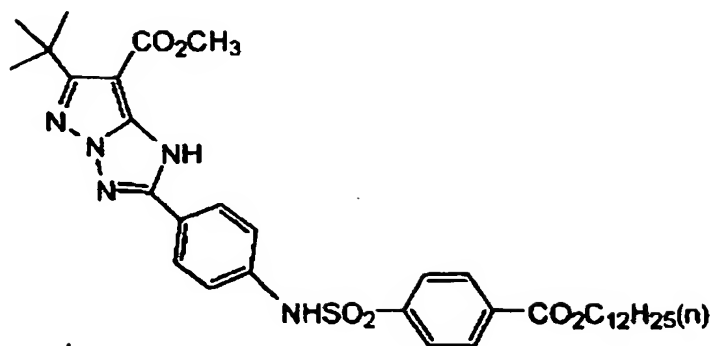
D A(12)



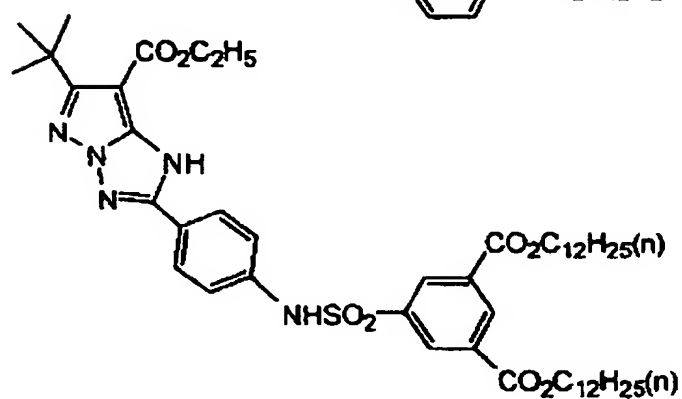
【 0 4 5 4 】

【化 5 2】

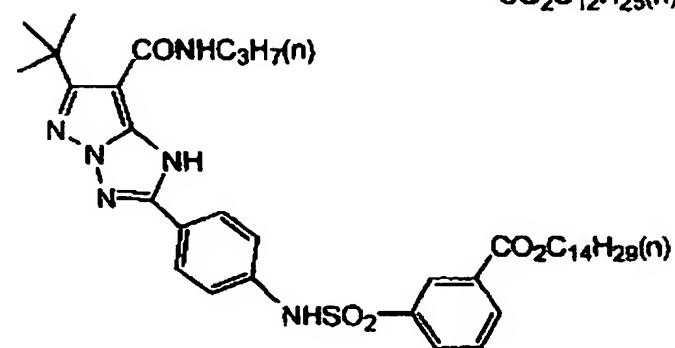
D A (13)



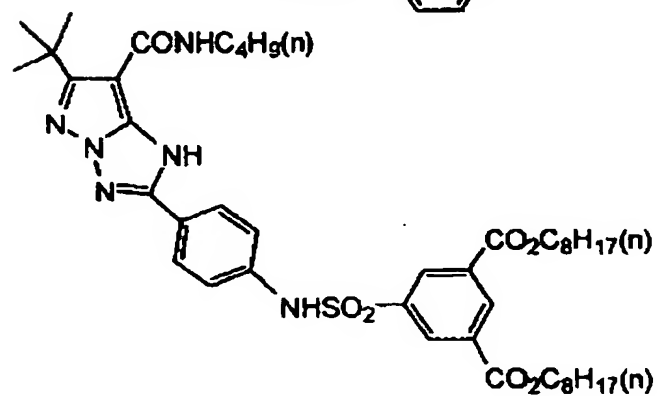
D A (14)



D A (15)



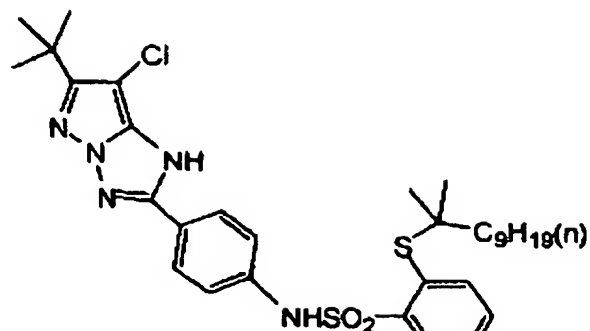
D A (16)



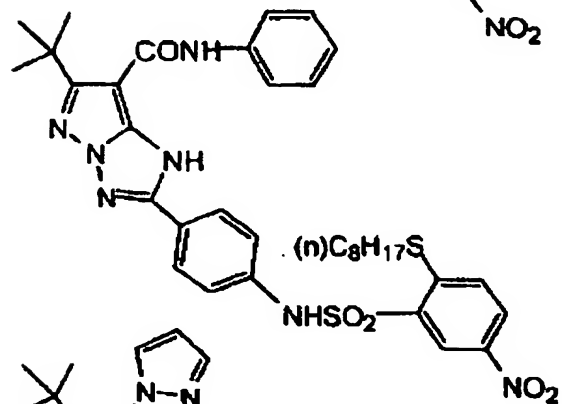
【 0 4 5 5 】

【化 5 3】

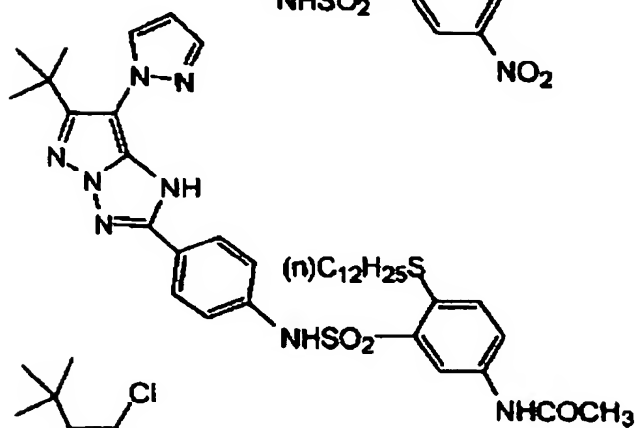
D A(17)



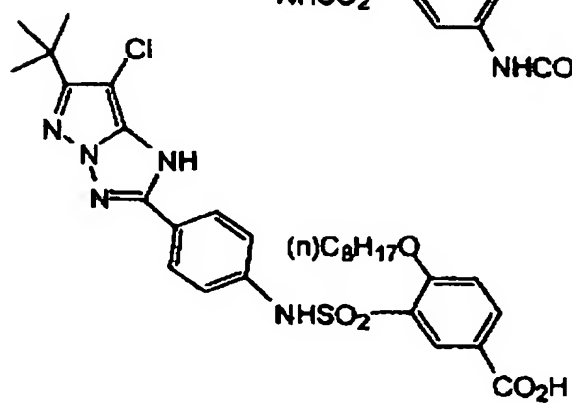
D A(18)



D A(19)



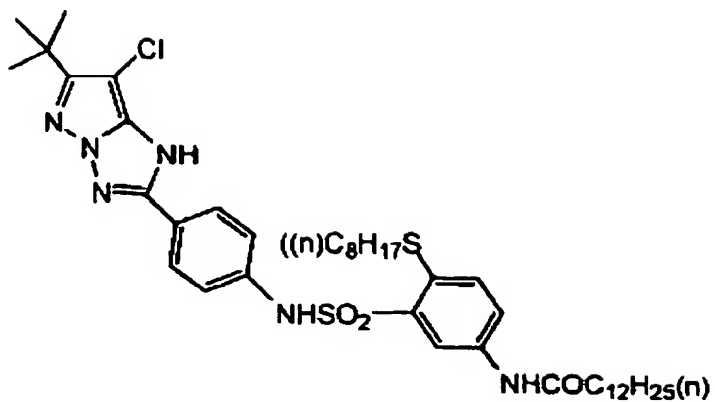
D A(20)



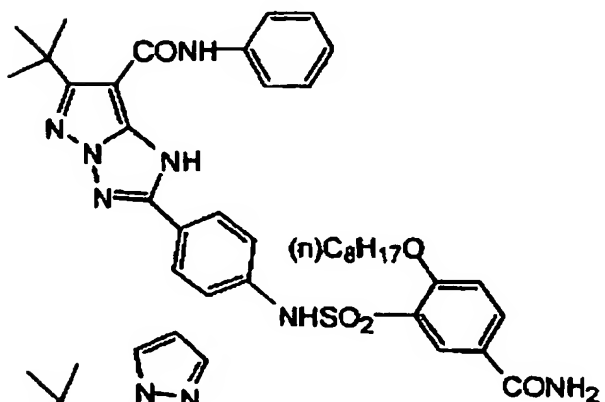
【 0 4 5 6 】

【化54】

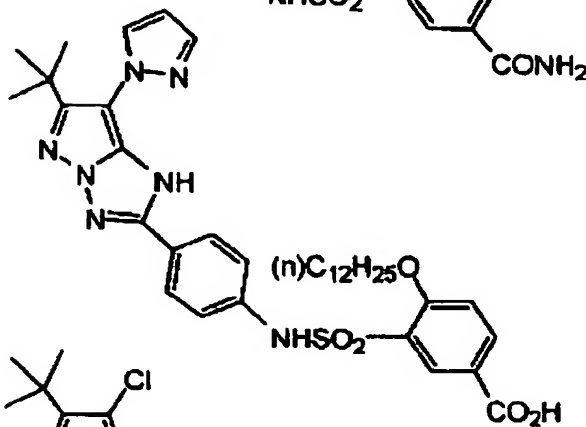
D A(21)



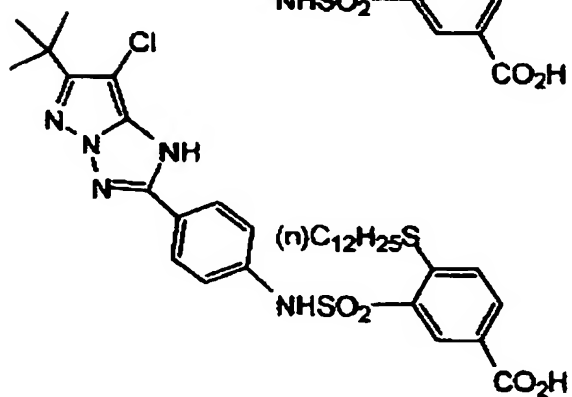
D A(22)



D A(23)



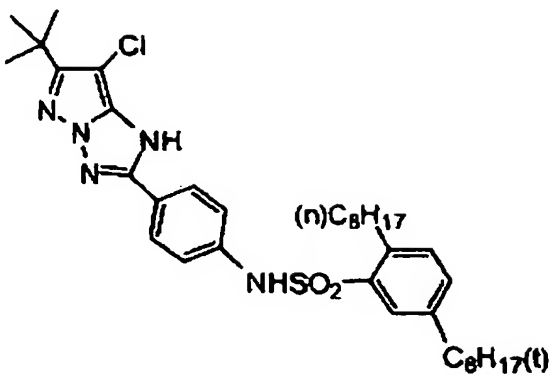
D A(24)



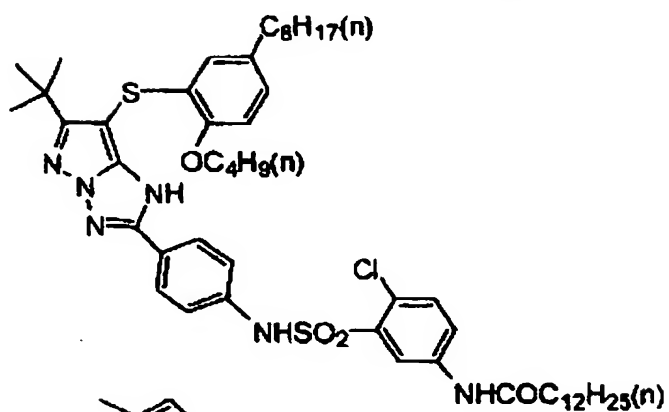
【0457】

【化 5 5】

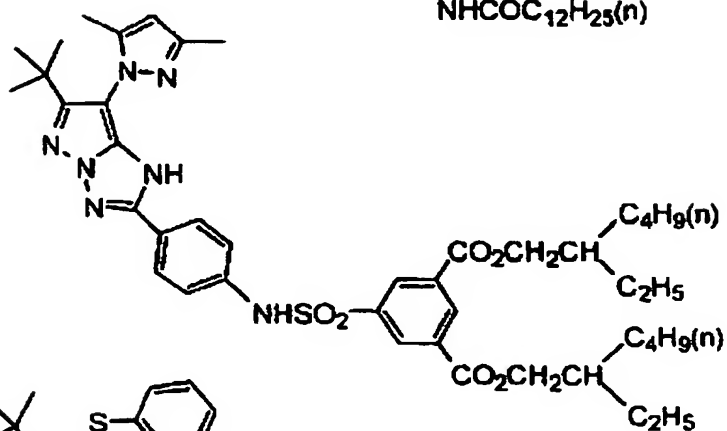
D A(25)



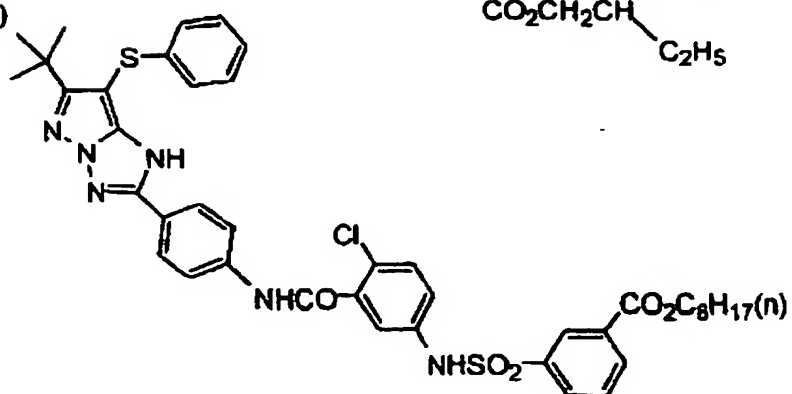
D A(26)



D A(27)



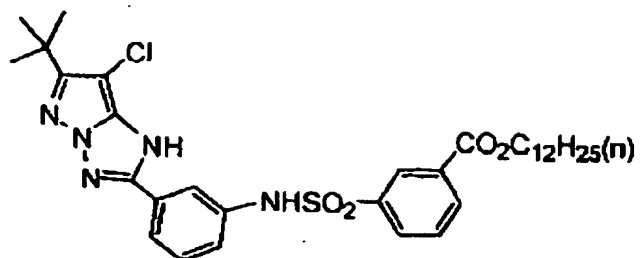
D A(28)



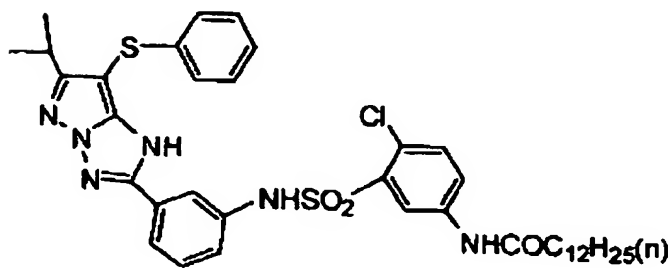
【 0 4 5 8 】

【化 56】

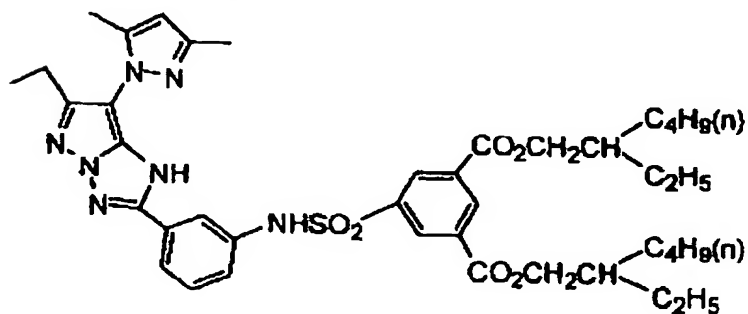
D A(29)



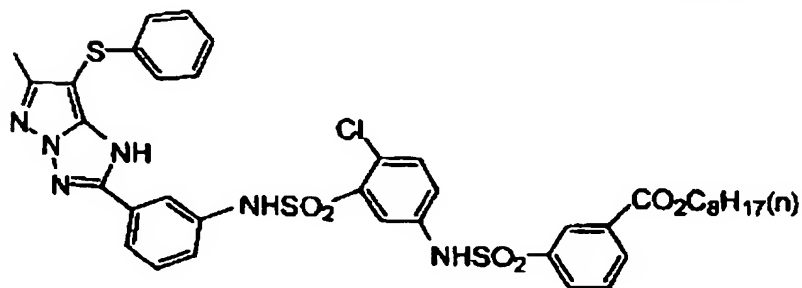
D A(30)



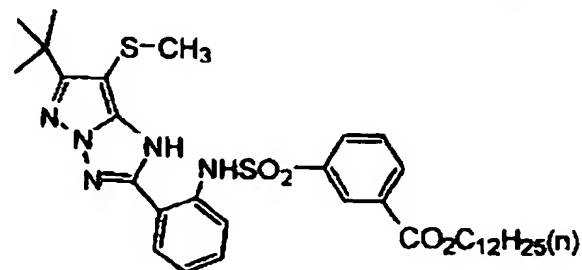
D A(31)



D A(32)



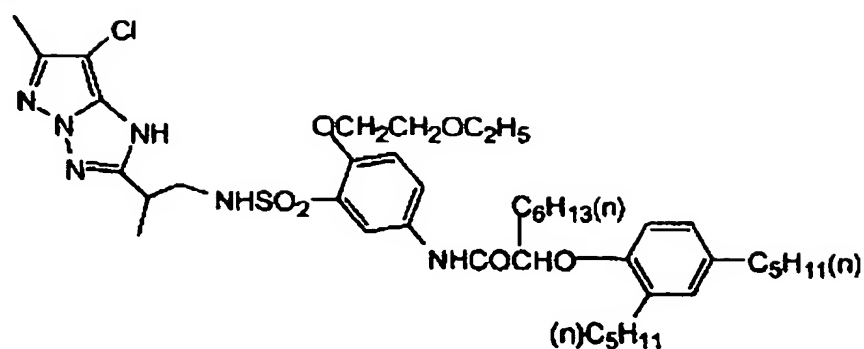
D A(33)



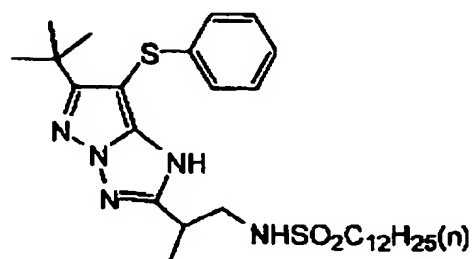
【0459】

【化 5 7】

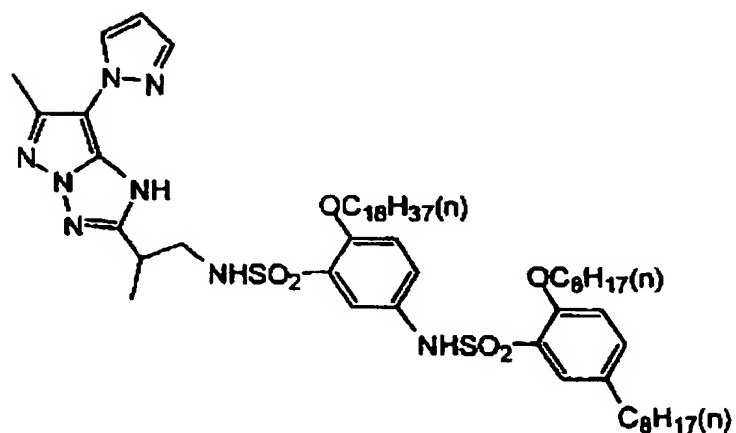
D A(34)



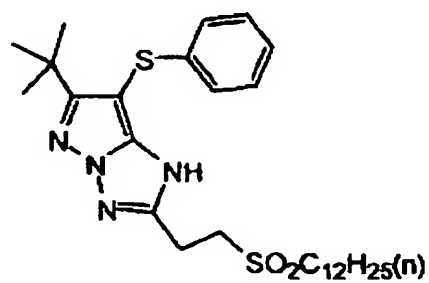
D A(35)



D A(36)



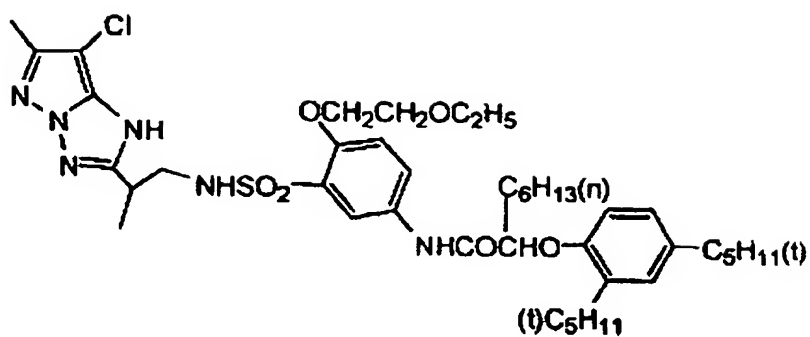
D A(37)



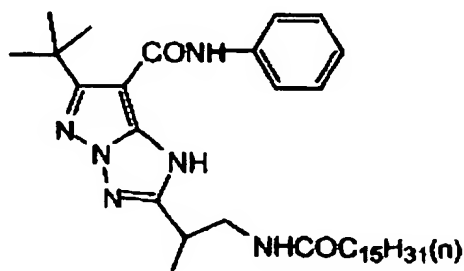
【 0 4 6 0 】

【化 58】

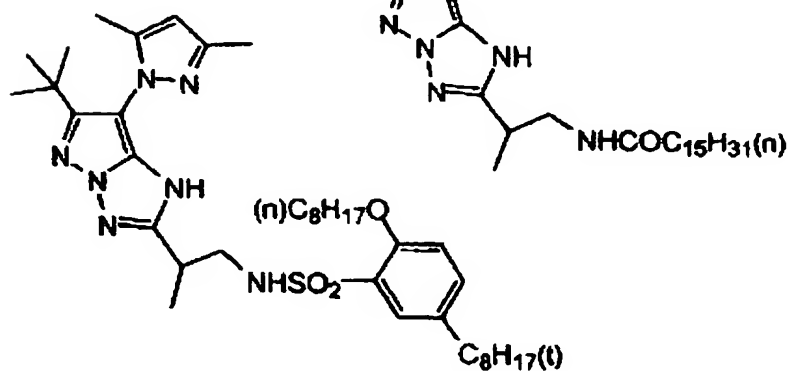
D A(38)



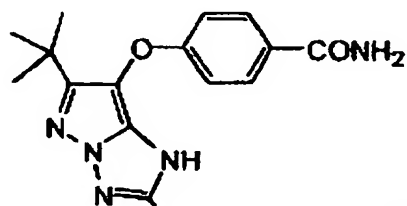
D A(39)



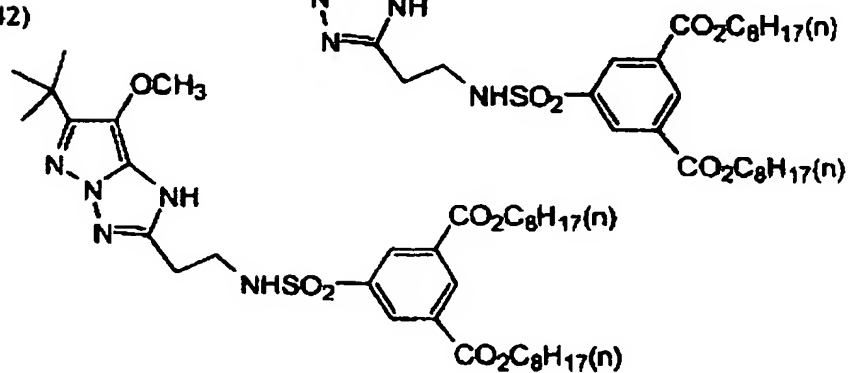
D A(40)



D A(41)



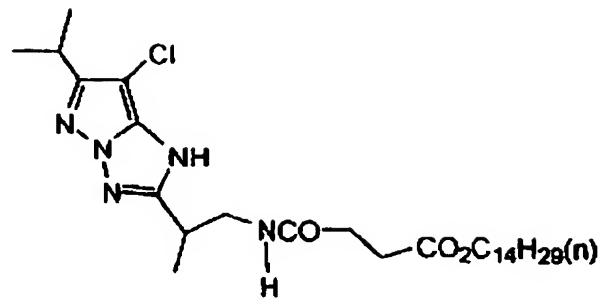
D A(42)



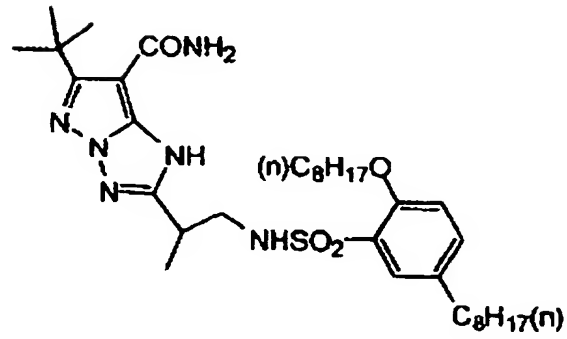
【0461】

【化 59】

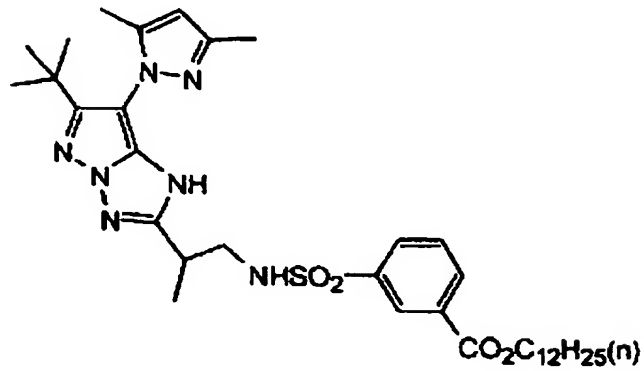
D A(43)



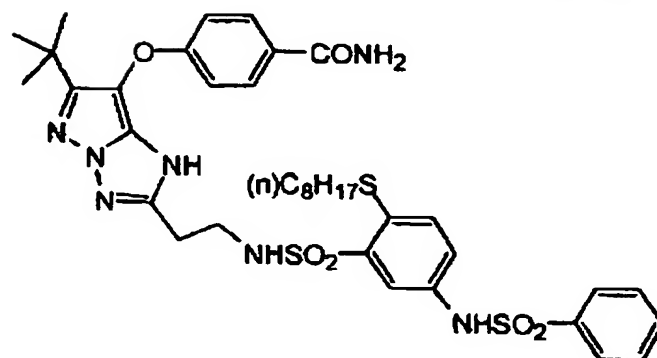
D A(44)



D A(45)



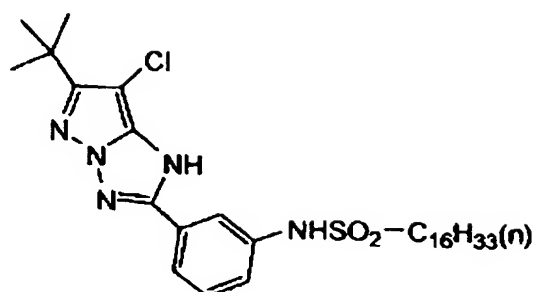
D A(46)



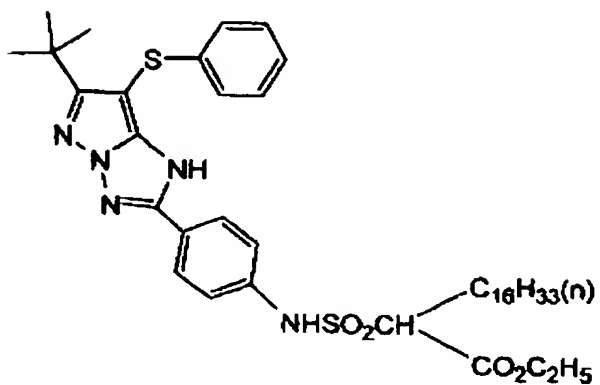
【0462】

【化 60】

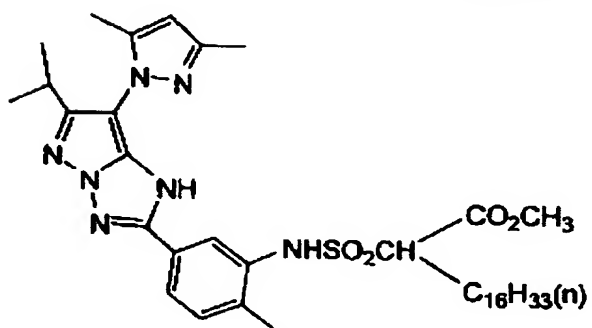
D A(47)



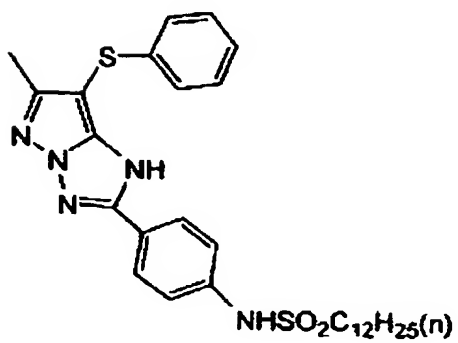
D A(48)



D A(49)



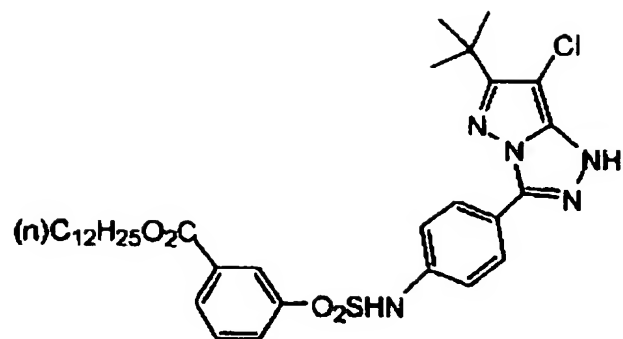
D A(50)



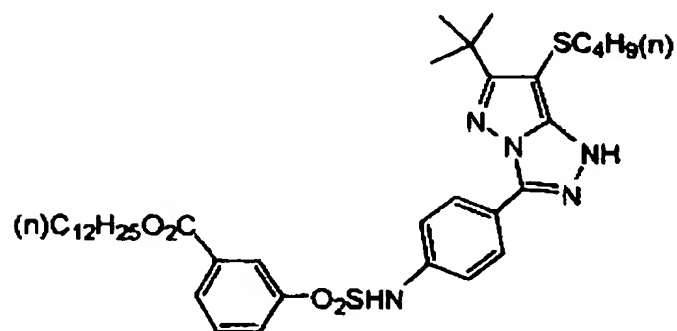
【0463】

【化 6 1】

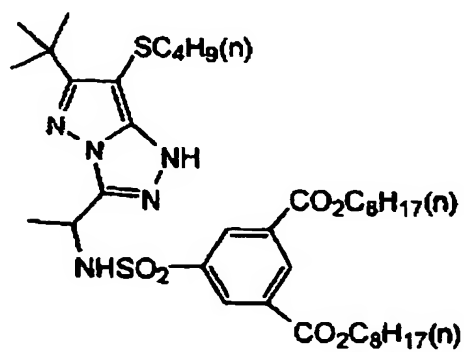
D A(51)



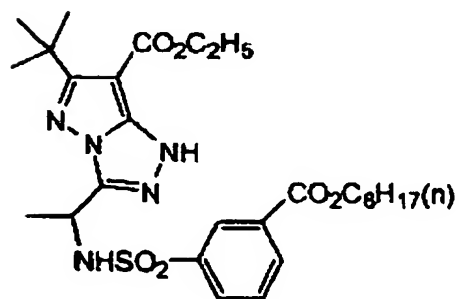
D A(52)



D A(53)

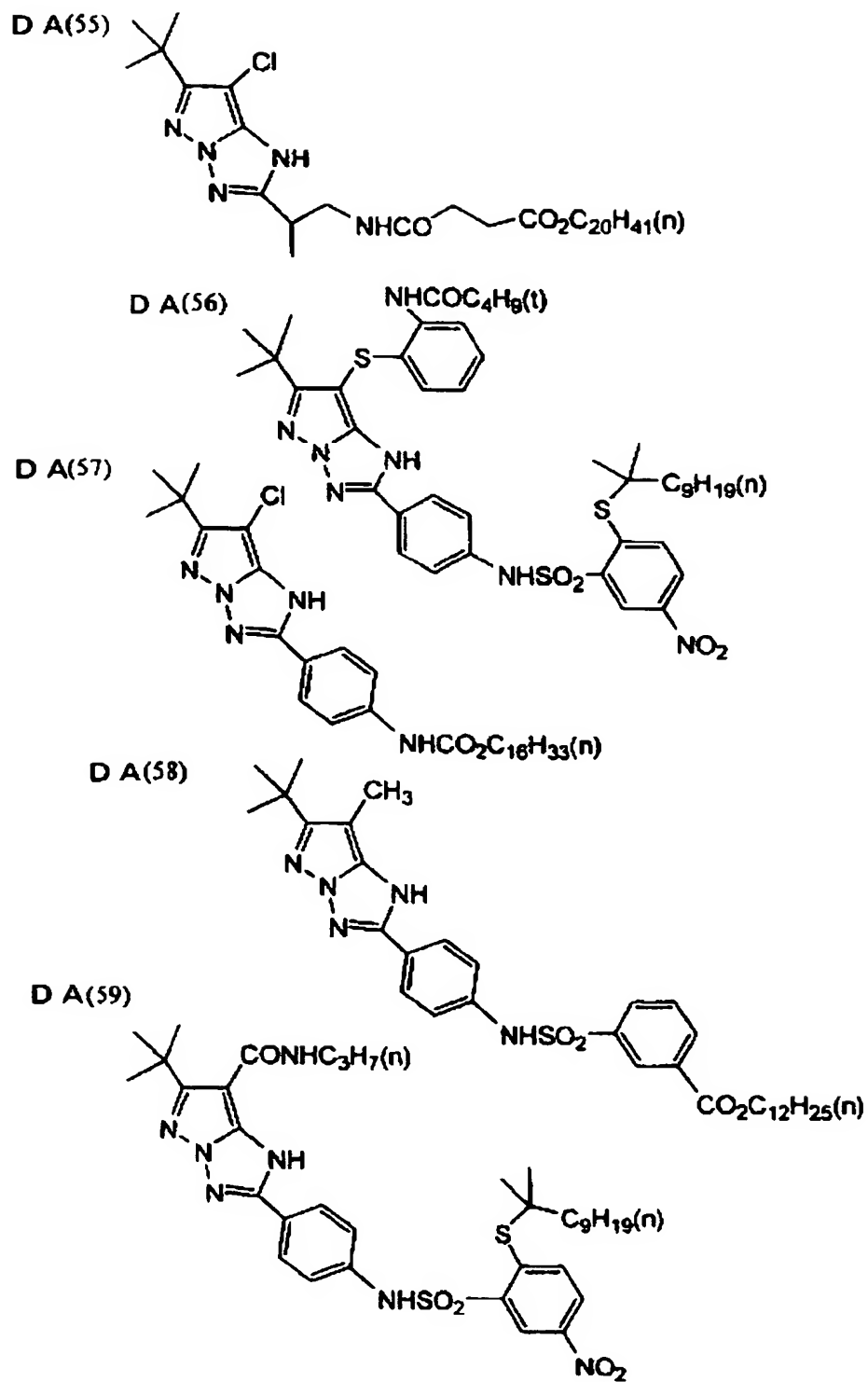


D A(54)



【 0 4 6 4 】

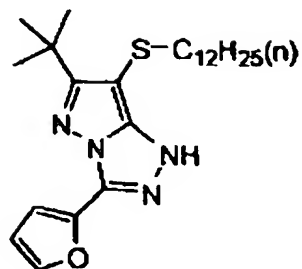
【化 6 2】



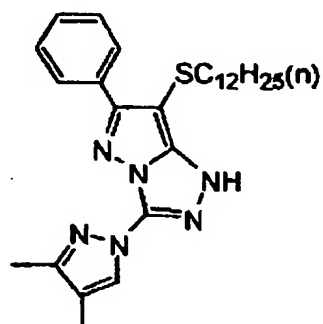
【0 4 6 5】

【化 6 3】

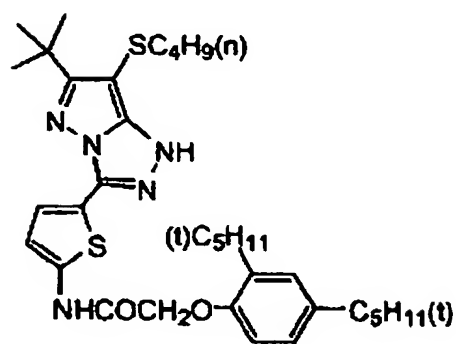
D A (60)



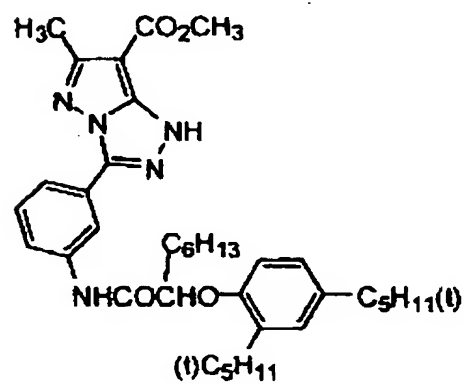
D A (61)



D A (62)



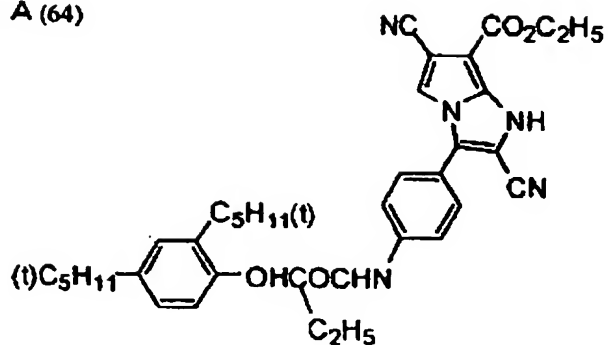
D A (63)



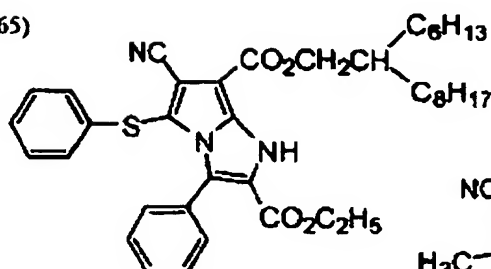
【 0 4 6 6 】

【化 6 4】

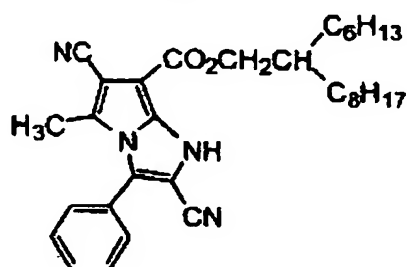
D A (64)



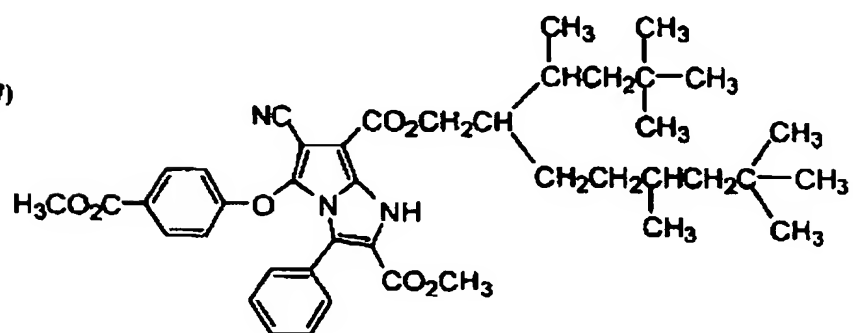
D A (65)



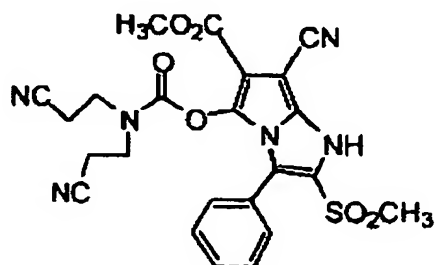
D A (66)



D A (67)



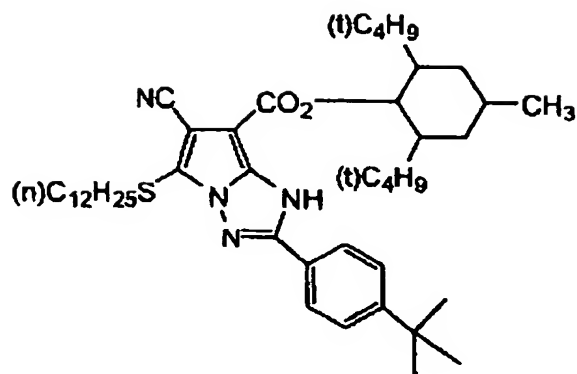
D A (68)



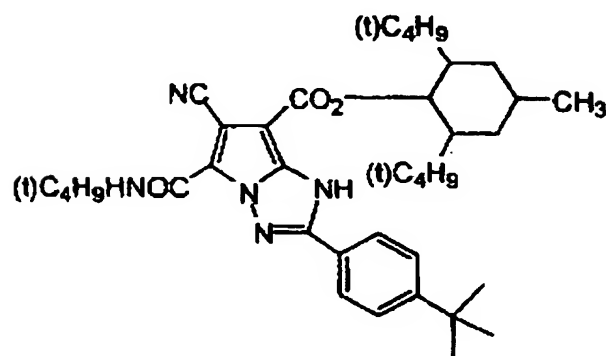
【 0 4 6 7 】

【化 65】

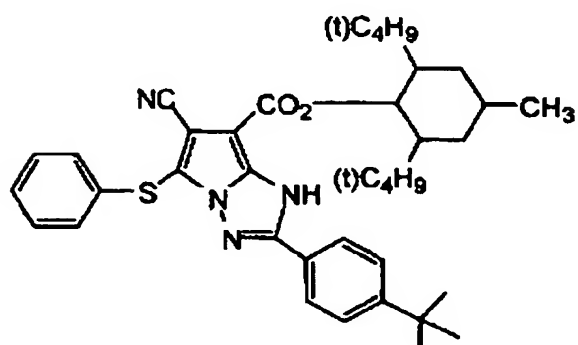
D A (69)



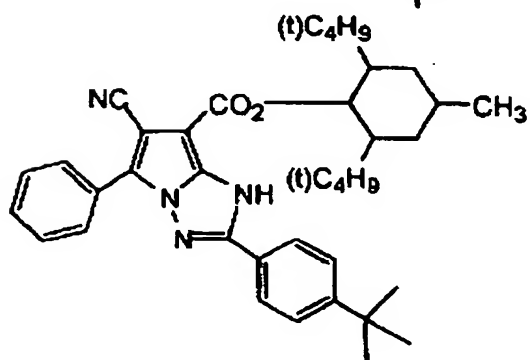
D A (70)



D A (71)



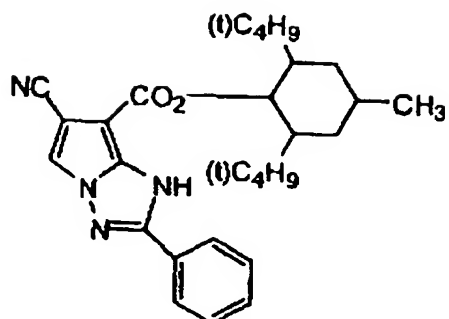
D A (72)



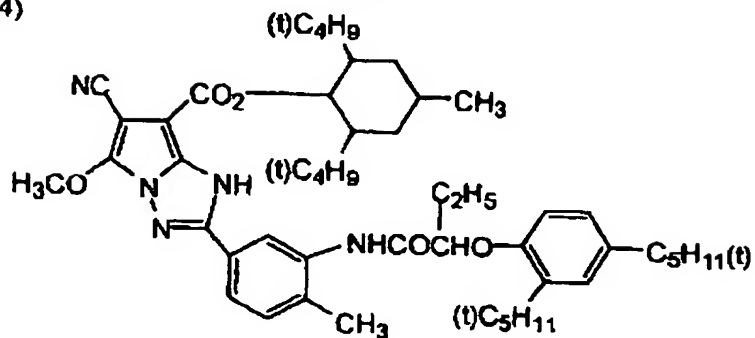
【 0 4 6 8 】

【化 6 6】

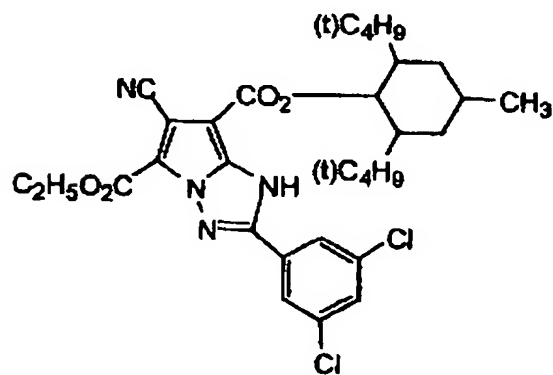
D A (73)



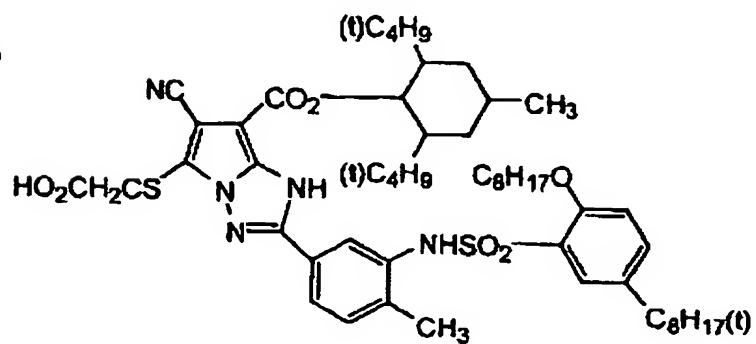
D A (74)



D A (75)



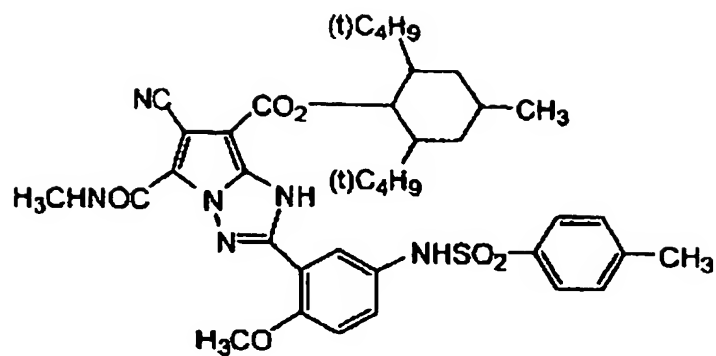
D A (76)



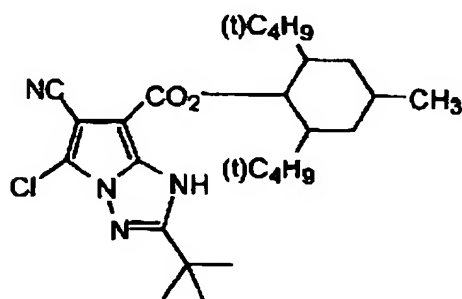
【 0 4 6 9 】

【化 67】

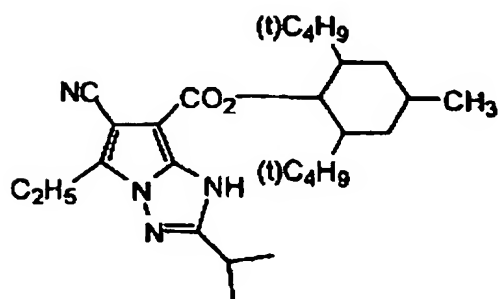
D A (77)



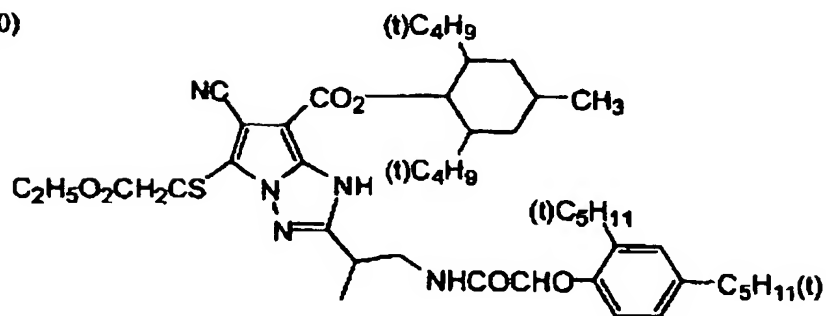
D A (78)



D A (79)



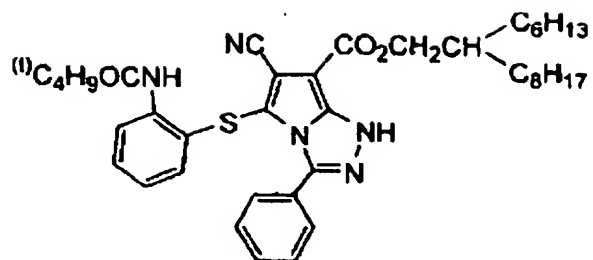
D A (80)



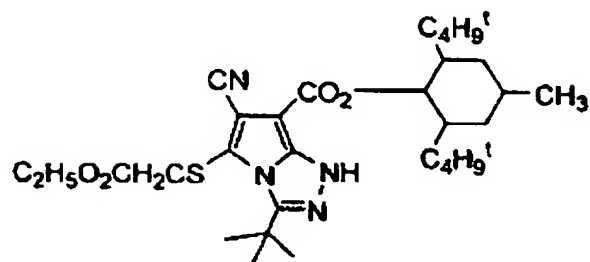
【 0 4 7 0 】

【化 6 8】

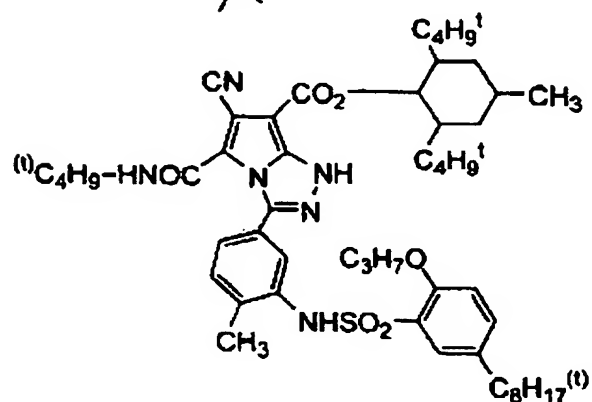
D A (81)



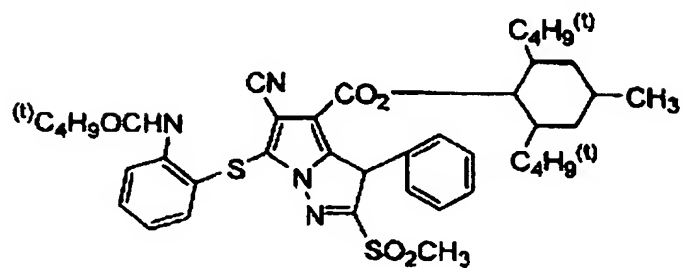
D A (82)



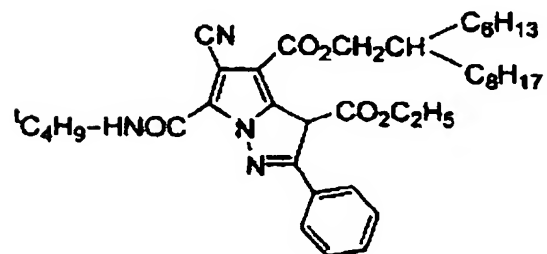
D A (83)



D A (84)



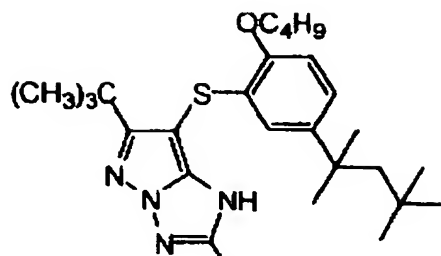
D A (85)



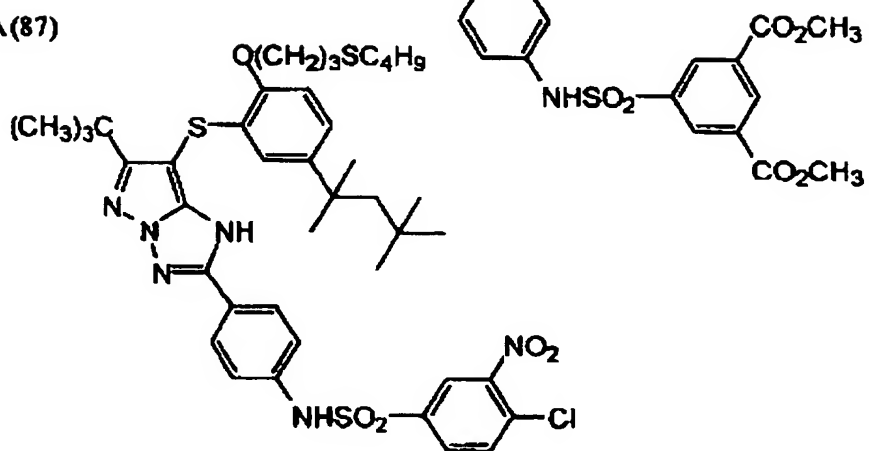
【0 4 7 1】

【化 69】

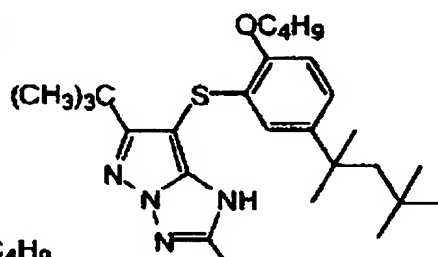
D A(86)



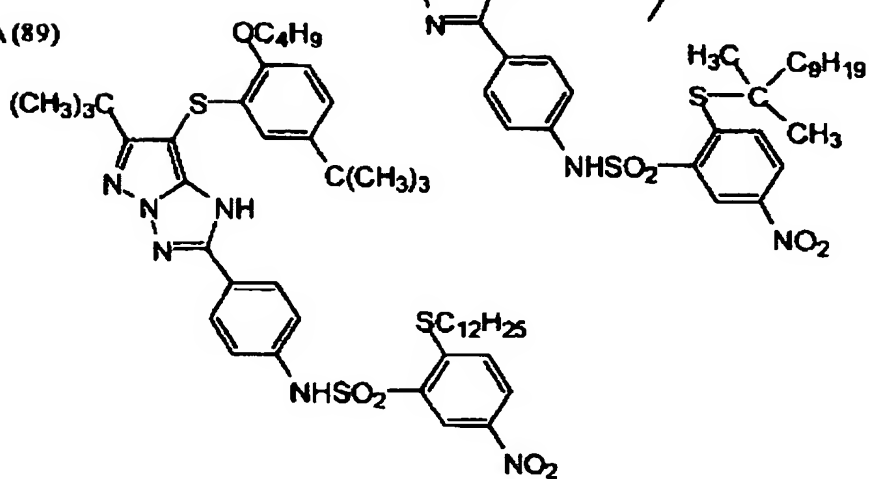
D A(87)



D A(88)

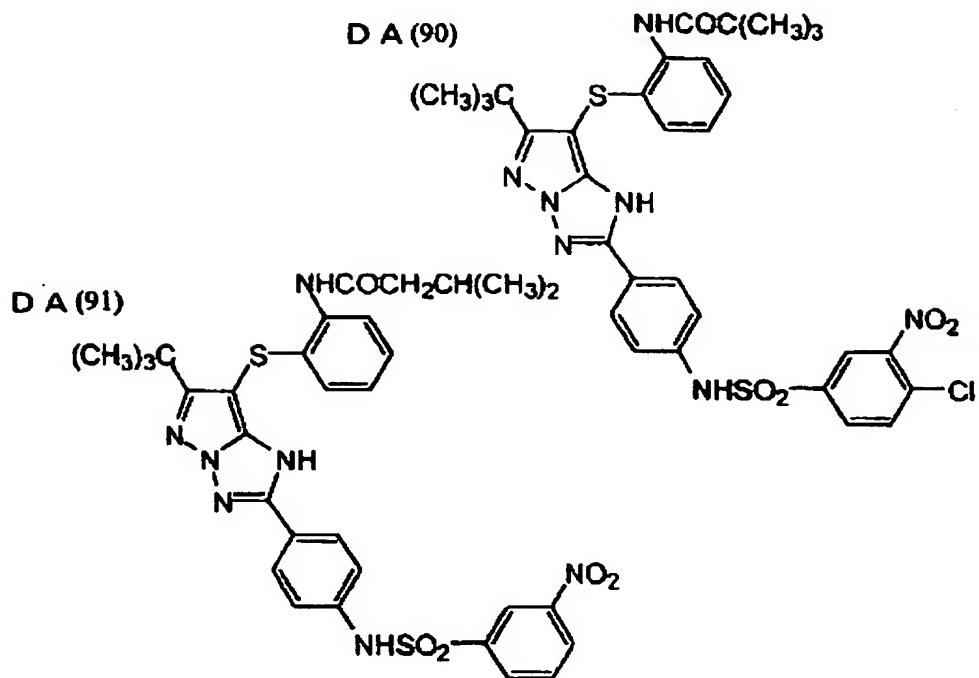


D A(89)

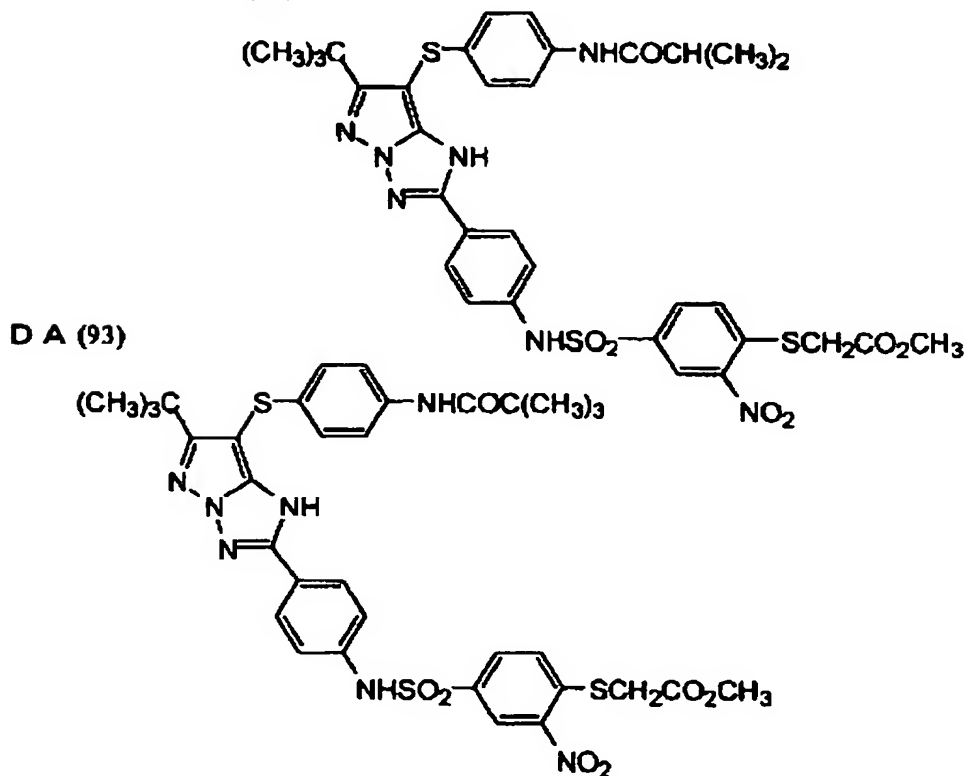


【0472】

【化 70】



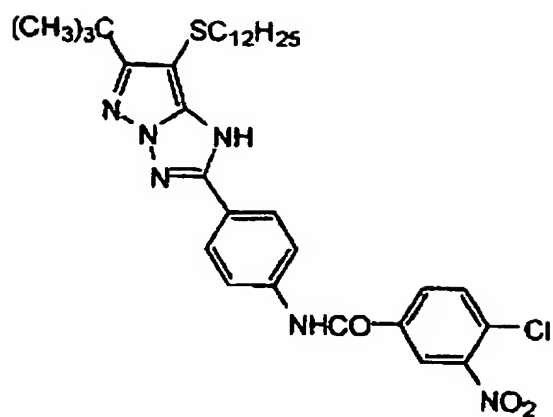
DA (92)



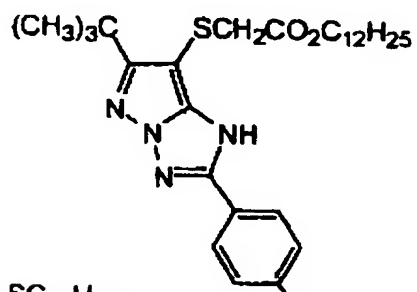
【0473】

【化 71】

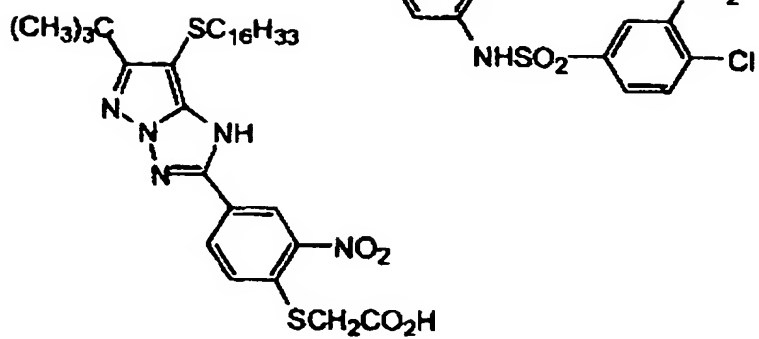
DA (94)



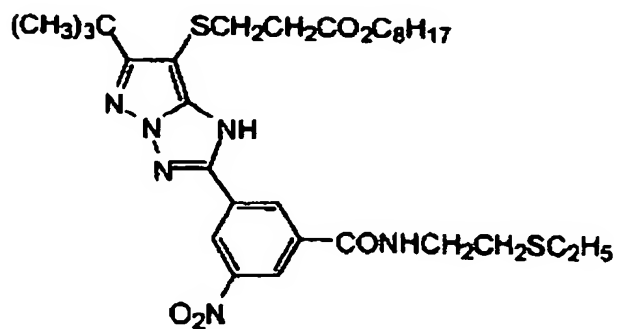
DA (95)



DA (96)



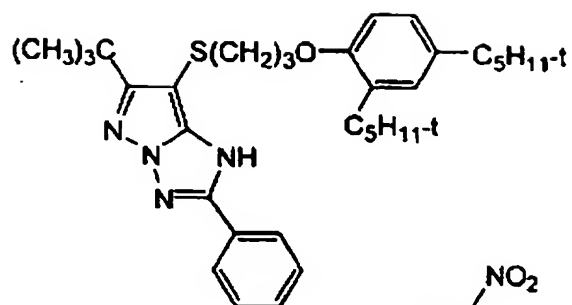
DA (97)



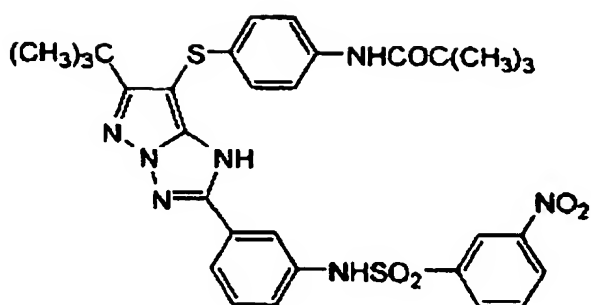
【0474】

【化 7 2】

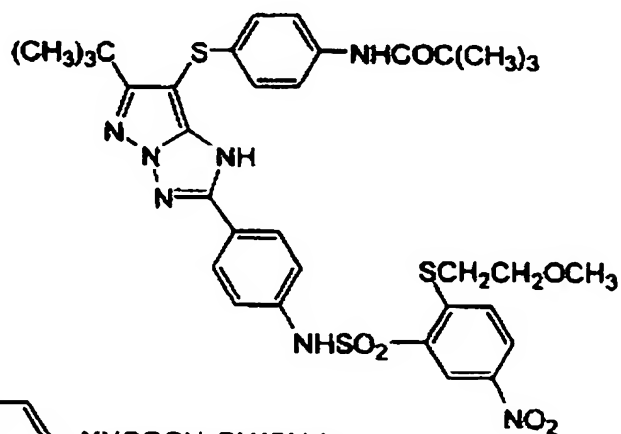
DA (98)



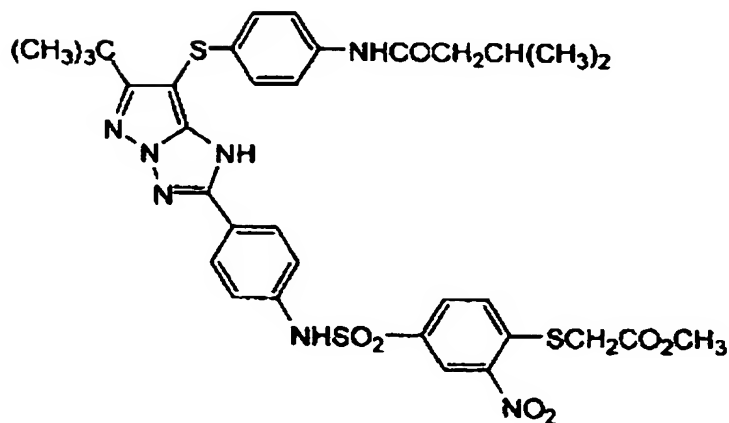
DA (99)



DA (100)

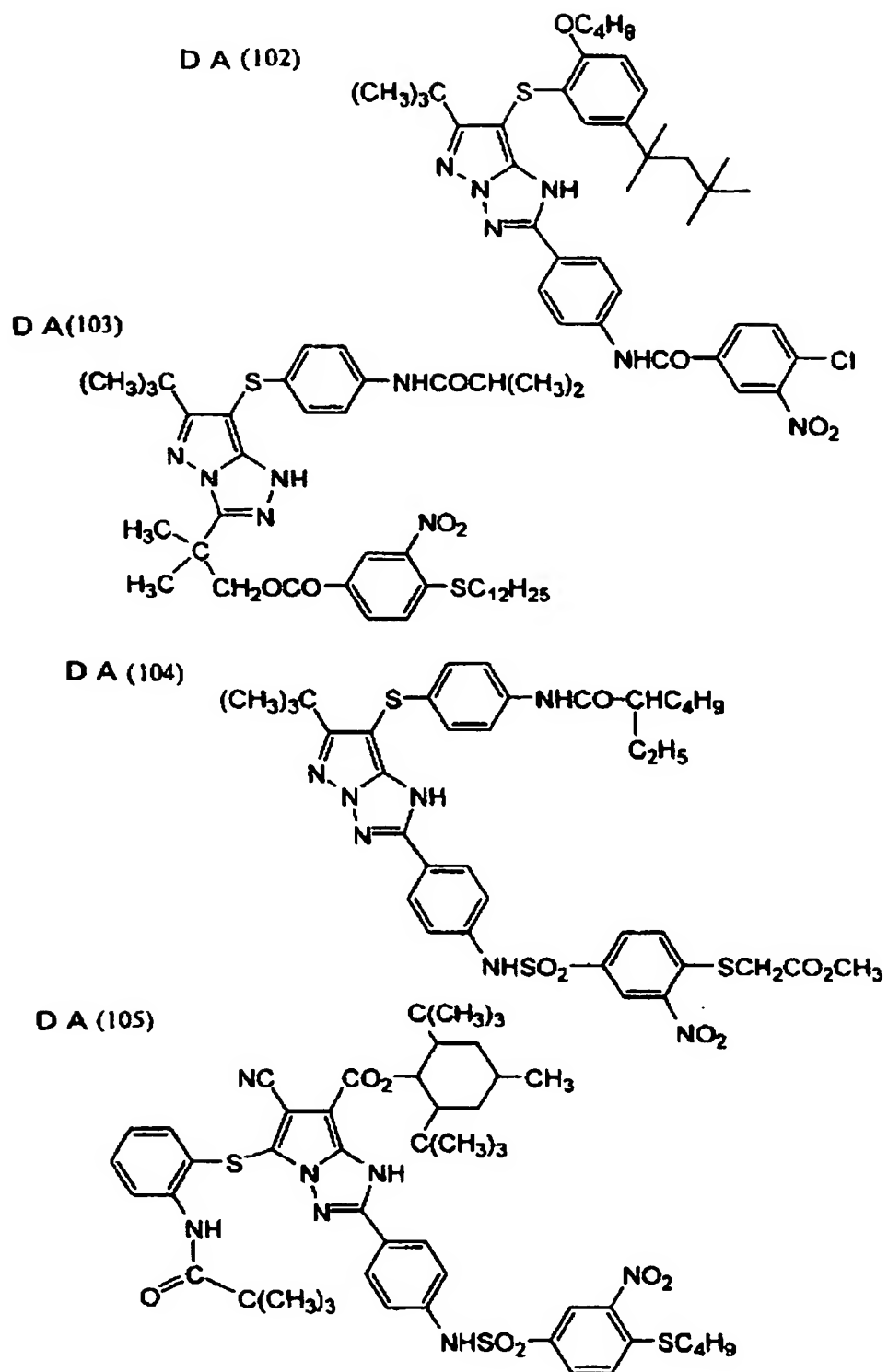


DA (101)



【 0 4 7 5 】

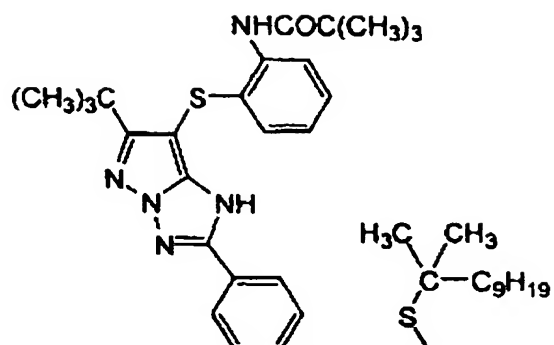
【化 73】



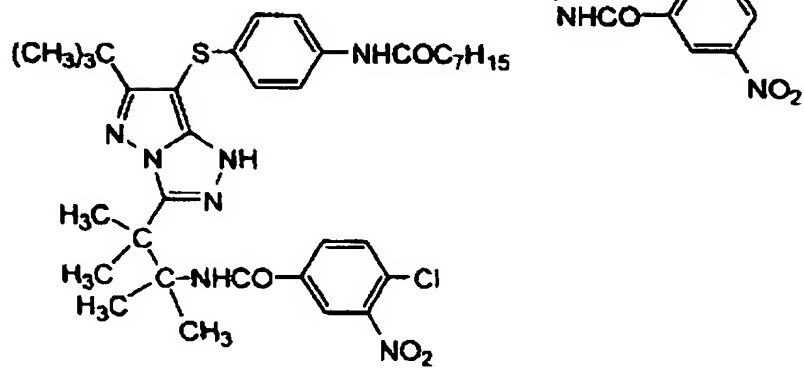
【0476】

【化 7 4】

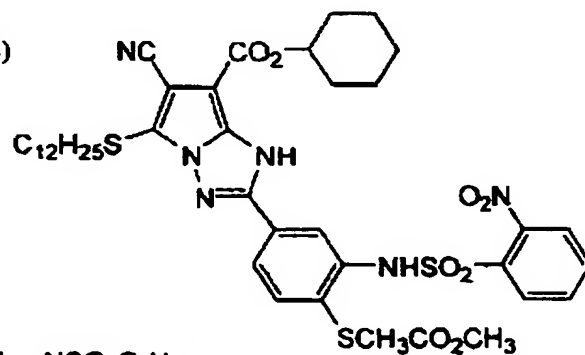
D A (106)



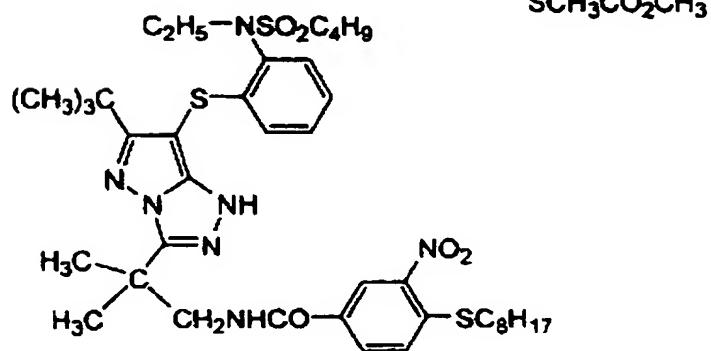
D A (107)



D A (108)



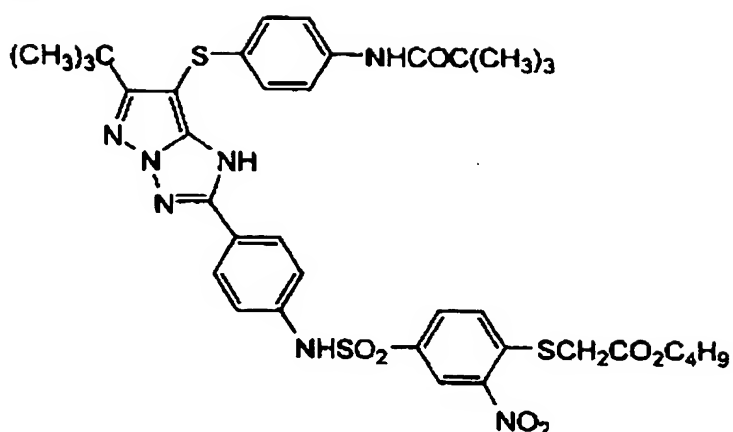
D A (109)



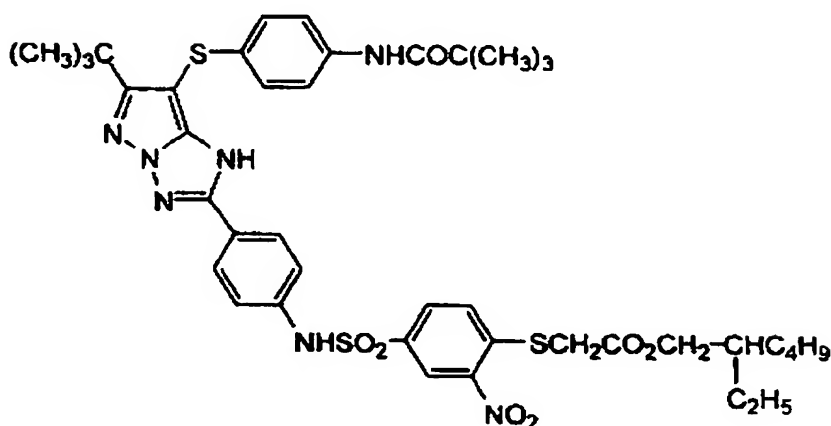
【0 4 7 7】

【化75】

DA (110)



DA (111)



【0478】

これらの化合物は、例えば、特開昭61-65245号、特開昭61-65246号、特開昭61-147254号、特開平8-122984号等の各公報に記載の合成方法に準じて容易に合成出来る。

【0479】

一般式(M)または一般式(U)で表される化合物は、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に作用させることができればよく、その添加場所等に制限はないが、化合物をハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有させることが好ましい。

【0480】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料中に一般式(M)または一般式(U)で表される化合物を含有させる場合には、ハロゲン化銀感光性層、非感光性層のいずれに用いてもよい。

【0481】

ハロゲン化銀感光性層に用いる場合、本発明のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層に用いることは好ましい。また、感光性層が感度の異なる複数の層に分かれている場合、どの感度の層に用いてもよいが、最も高感度の層に用いることが好ましい。

【0482】

非感光性層に用いる場合には赤感性層と緑感性層又は緑感性層と青感性層の間に位置する非感光性層に用いることが好ましい。非感光性層とはハロゲン化銀乳剤層以外の全ての層を示し、ハレーション防止層、中間層、イエローフィルター層、保護層などが挙げられる。

【0483】

一般式(M)または一般式(U)の化合物を感光材料中に添加する方法に特に規定はないが、高沸点有機溶媒等とともに乳化分散する方法、固体分散、メタノールなどの有機溶媒

に溶解して塗布液に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤の調製時に添加する方法などがあるが、乳化分散により感材に導入することが好ましい。

【0484】

一般式(M)または一般式(U)の添加量は $0.1 \sim 1000 \text{mg/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 500 \text{mg/m}^2$ がより好ましく、 $5 \sim 100 \text{mg/m}^2$ が特に好ましい。

感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いる場合は、同一層中の銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルがより好ましい。

【0485】

本発明のハロゲン化銀感光材料においては、本発明のハロゲン化銀乳剤以外の感光性ハロゲン化銀乳剤を本発明のハロゲン化銀乳剤と併用することができる。併用のしかたは、各々別の乳剤層であっても同一乳剤層であっても構わない。

【0486】

これらの乳剤は通常メチン色素類その他によって分光増感される。ハロゲン化銀粒子に色素発色団を多層吸着させる場合については既述したが、その他の感光性ハロゲン化銀乳剤も含めて本発明のハロゲン化銀感光材料で用いられるハロゲン化銀乳剤では、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素を分光増感に用いることができる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0487】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5~6員異節環核を有することができる。

【0488】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 0523号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 4283号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報および明細書に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0489】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号の各明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めようことも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って

行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第 4, 225, 666 号明細書に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第 4, 183, 756 号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0490】

複数の増感色素を添加する場合は、それぞれを別々にポーズをおいて添加する方法や混合して添加する方法、1 種の増感色素の一部を先行して添加し、残りを他の増感色素と混合して添加する方法など、選択した増感色素種および所望の分光感度によって最適のものを選択することができる。

【0491】

増感色素は、ハロゲン化銀 1 モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の場合はハロゲン化銀 1 モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0492】

多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR 化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、独国特許第 1, 121, 470 号明細書あるいは英国特許第 923, 045 号明細書に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号の各公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0493】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH / BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

【0494】

また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-25738 号、同 62-63936 号の各公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に配列することもできる。

【0495】

また特公昭 49-15495 号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 59-202464 号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層 / 高感度乳剤層 / 低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0496】

その他、高感度乳剤層 / 低感度乳剤層 / 中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層 / 中感度乳剤層 / 高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0497】

色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0498】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設してもよいが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0499】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

【0500】

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

本発明には、特開平11-305396号公報に記載の固体分散染料を用いることができる。

【0501】

本発明のハロゲン化銀乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよい。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0502】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0503】

本発明のハロゲン化銀感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0504】

米国特許第4,082,553号明細書に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μ m、特に0.05~0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0505】

本発明のハロゲン化銀感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\sim 0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0506】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0507】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643（1978年12月）、同 Item 18716（1979年11月）および同 Item 308119（1989年12月）に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0508】

添加剤種類	R D17643	R D18716	R D308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄	996右~ 998右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 カブリ防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄	998右~1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄	1003左~1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左~右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右~1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右~1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左~1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	同 上	1005左~1006左
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右~1007左
14 マット剤			1008左~1009左

【0509】

本発明のハロゲン化銀乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カブラー、D I Rカブラー等の機能性カブラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第0565096A1号明細書（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0510】

1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行、
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54～57行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：65頁1～2行、
19. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
20. 色素：65頁7～10行、
21. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
25. カラードカプラー：65頁32～38行、
26. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
29. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5～28行、
31. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
32. 感材の種類：66頁34～36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
34. バック層：67頁3～8行、
35. 現像処理全般：67頁9～11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
38. 反転処理：67頁45～56行、
39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
40. 現像時間：68頁13～15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32～40行、
43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
45. 現像薬内蔵感材：70頁24～33行、
46. 現像処理温度：70頁34～38行、
47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行

【0511】

また、欧州特許第602600号明細書に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2、

6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1~2モル/リットル（以下、リットルを「L」と表記する。また、mLを「mL」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0512】

次に、本発明のハロゲン化銀感光材料で好ましく用いられる磁気記録層について説明する。該磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0513】

本発明のハロゲン化銀感光材料において、磁性体粒子は、 γ -Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着 γ -Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどが使用できる。Co被着 γ -Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積はS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。

【0514】

強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ A/mであり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ A/mである。強磁性体粒子に、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号公報に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号の各公報に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0515】

磁性体粒子に用いられるバインダーとしては、特開平4-219569号公報に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃~300℃、重量平均分子量は0.2万~100万であることが好ましい。バインダーとしては、例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号公報に記載されている。

【0516】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号公報に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号公報に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは好ましくは0.1μm~10μm、より好ましくは0.2μm~5μm、さらに好ましくは0.3μm~3μmである。磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005~3g/m²、好ましくは0.01~2g/m²、さらに好ましくは0.02~0.5g/m²で

ある。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号公報等に記載の塗布液が好ましい。

【0517】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤であることが好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、米国特許第5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、欧州特許第466,130号の各明細書に記載されている。

【0518】

次に本発明のハロゲン化銀感光材料に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6-ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのT_gは好ましくは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0519】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は好ましくは40℃以上T_g未満、より好ましくはT_g-20℃以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、好ましくは0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0520】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでもよい。又ライトバイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0521】

次に、本発明のハロゲン化銀感光材料製造時には、支持体と感材構成層を接着させるた

めに、支持体を表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0522】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロロフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 μ m）をマット剤として含有させてもよい。

【0523】

また、本発明のハロゲン化銀感光材料においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0524】

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が10⁷Ω・cm以下、より好ましくは10⁵Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0 μ m結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, Cなど）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0525】

感材への含有量としては、5~500mg/m²が好ましく特に好ましくは10~350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0526】

本発明のハロゲン化銀感光材料には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0527】

本発明のハロゲン化銀感光材料に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0528】

本発明のハロゲン化銀感光材料にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 μ mが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以

上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート($0.2\mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、 $0.3\mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25\mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03\mu\text{m}$)が挙げられる。

【実施例】

【0529】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

(ハロゲン化銀粒子上への色素吸着量の測定)

色素吸着量は、得られた液体乳剤を4,000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.02gを10%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mL、DMF12.5mLとメタノールを加えて50mLにした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。

また、ハロゲン化銀粒子上への色素の一層飽和吸着量は、本明細書の[発明を実施するための最良の形態]で述べた様に、個々の色素における吸着等温線を求めることにより見積もった。

【0530】

(顕微分光による光吸収の測定)

個々のハロゲン化銀粒子についての光吸収率および光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツァイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径 $1\mu\text{m}$ の円形アパーチャー部であり、粒子の輪郭にアパーチャー部が重ならないように位置を調整して 14000cm^{-1} (714nm)から 28000cm^{-1} (357nm)までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、 $1-T$ (透過率) - R (反射率)を吸収率 A として吸収スペクトルを求めた。

【0531】

ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率 A' とし、 $-\text{Log}(1-A')$ を波数(cm^{-1})に対して積分した値を $1/2$ にした値を単位表面積あたりの光吸収強度とする。積分範囲は 14000cm^{-1} から 28000cm^{-1} までである。光吸収測定の際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は8Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2nm、スリット幅を2.5nmに設定した。

【0532】

(ハロゲン化銀乳剤調製に用いたゼラチンとその製法)

以下の実施例における乳剤調製で、保護コロイド分散媒として用いたゼラチン-1~6は、以下の属性を持つゼラチンである。

ゼラチン-1: 牛骨を原料とする通常のアルカリ処理オセインゼラチン;

ゼラチン-2: ゼラチン-1に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を1500にした後に酵素を失活させて乾燥させたゼラチン;

ゼラチン-3: ゼラチン-1の水溶液に、 50°C 、 $\text{pH}9.0$ の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-\text{NH}_2$ 基が化学修飾された数の割合95%;

ゼラチン-4: ゼラチン-1の水溶液に、 50°C 、 $\text{pH}9.0$ の条件下で無水コハク酸を加えて化学反応させた後、残留するコハク酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-\text{NH}_2$ 基が化学修飾された数の割合98%;

ゼラチン-5: ゼラチン-1の水溶液に、 50°C 、 $\text{pH}9.0$ の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して

乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 95% ;

ゼラチン-6 : ゼラチン-1の水溶液に、50℃、pH 9.0の条件下で無水ピロメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するピロメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 93%

上記のゼラチン-1~6は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の35℃におけるpHが6.0となるように調整を行った。

【0533】

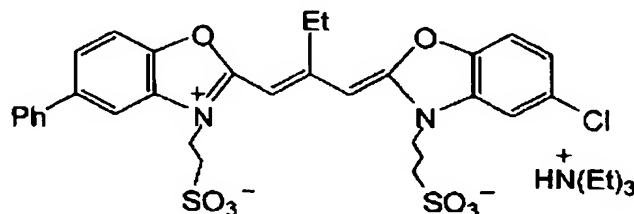
(ハロゲン化銀乳剤調製に用いた増感色素の水系分散物とその製法)

(1層目の色素分散物 a-1 の調製)

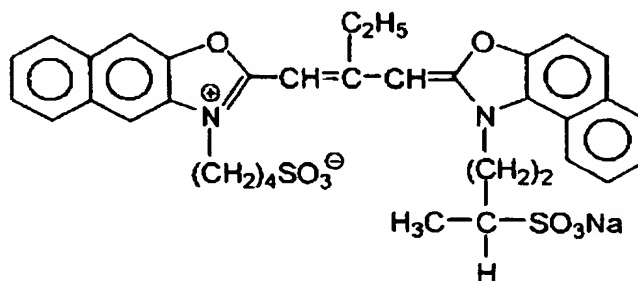
増感色素 Exs-3、11.1g と増感色素 Exs-6、3.4g と増感色素 Exs-7、4.0g を 1000 mL の水中にジゾルバー翼で攪拌しながら添加した。50℃にてさらに2時間攪拌を続けた。ゼラチン 80g と H_2O を加え、全量を 1500g とした。

【化76】

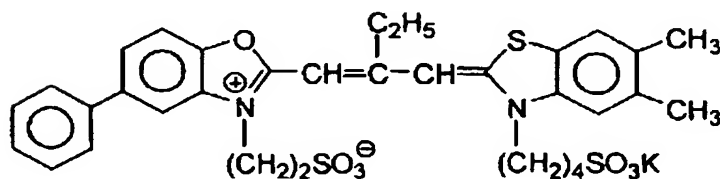
ExS-3



ExS-6



ExS-7

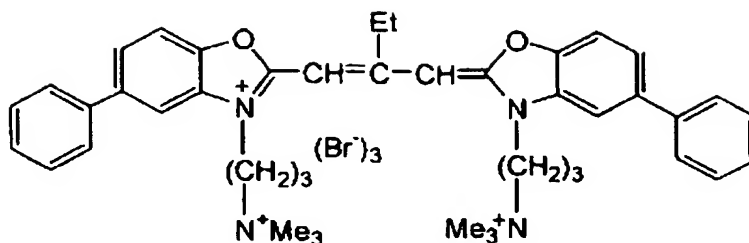


【0534】

(2層目以降の色素分散物 b-1 の調製)

増感色素 Exs-12、1.0g と硫酸ナトリウム 2.0g を 96 mL の水中に添加した。0.2ミリの径のジルコニアビーズ 200g を添加しサンドグラインダーミルにて45℃で2時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-1 を得た。

【化 77】
ExS-12

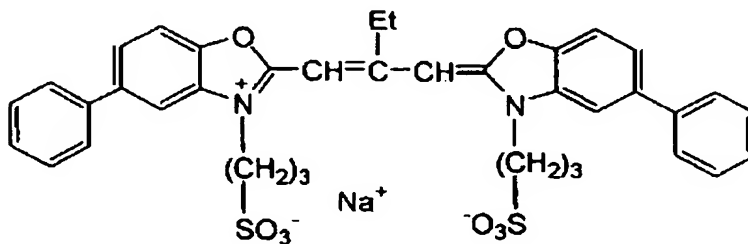


【0535】

(2層目以降の色素分散物 c-1 の調製)

増感色素 Exs-13、1.2 g を 85 mL の水中に添加した。55℃にてジゾルバー翼で1時間攪拌した。ゼラチン、5 g を添加し、さらに20分間攪拌を行い、色素分散物 c-1 を得た。

【化 78】
ExS-13



【0536】

次に比較例および本発明の乳剤の調製について例を示す。

(比較例の乳剤EGA-1の調製)

ゼラチン-2を0.38 g およびKBrを0.9 g 含む水溶液1200 mLを60℃に保ち、pHを2.0に調整し激しく攪拌した。AgNO₃を0.7 g 含む水溶液とKBrを0.6 g、KIを0.06 g 含む水溶液とをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、ゼラチン-1を13.5 g 添加した。pHを5.7に調整した後、KBrを2.0 g 添加した。AgNO₃を27.3 g 含む水溶液60.7 mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で41分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.7に保った。AgNO₃を65.6 g 含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して50分間に渡り添加した。この時、0.032 μmの粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が6.5 mol %になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.7に保った。

【0537】

次いでAgNO₃を41.8 g 含む水溶液132 mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で19分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.70になるようにKBr水溶液の添加を調節した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2 mg を添加した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整して、0.032 μmの粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で6.2 g 添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃を88.5 g 含む水溶液300 mLを10分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.40になるようにKBr水溶液の添加を調節した。脱塩水洗に移行する直前に、ゼラチン-1を13.5 g 添加した。

【0538】

その後、脱塩水洗を、半透膜を用いた透析法で行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1を添加し、50℃でpH5.8、pAg8.8になるように調整した。

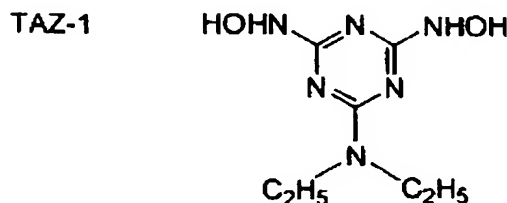
【0539】

TAZ-1を添加し、58℃に昇温後、前記で調製した色素分散物a-1を添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを順次添加して最適に化学増感した。化学増感終了時にMER-1およびMER-2を添加した。

【0540】

前記の色素分散物a-1添加による増感色素の添加量は、Exs-3、Exs-6およびExs-7の合計で銀1モル当り 6.08×10^{-4} モルであった。

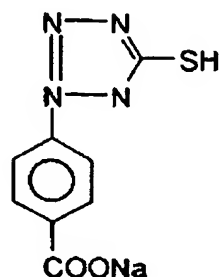
【化79】



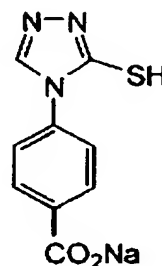
【0541】

【化80】

MER-1



MER-2



【0542】

得られた乳剤は、球相当径 $1.20 \mu\text{m}$ 、主表面の円相当径の平均値 $2.40 \mu\text{m}$ 、粒子厚みの平均値 $0.20 \mu\text{m}$ であり、平行な主表面が(111)面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。円相当径の変動係数は25%であった。

また、増感色素の吸着率は添加量の99%であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の82%と見積もられた。

【0543】

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、単位面積当りの光吸収強度は粒子間で差が殆どなく、ほぼ全ての粒子で増感色素が一層吸着となっていることが判った。

【0544】

(比較例の乳剤EGA-2の調製)

前記の乳剤EGA-1を40℃に溶解し、前記で調製した色素分散物b-1を添加して5分間熟成し、更に前記で調製した色素分散物c-1を添加し20分間熟成することにより、乳剤EGA-2を調製した。

【0545】

前記の色素分散物b-1およびc-1の添加による増感色素の添加量は、それぞれExs-12が銀1モル当り 2.00×10^{-4} モル、Exs-13が銀1モル当り 2.00×10^{-4} モルであった。

【0546】

増感色素の吸着率は、E x s - 1 2 が添加量の 9 9 %、E x s - 1 3 が添加量の 9 1 % であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 1 3 4 % と見積もられた。

【0547】

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、ほぼ全ての粒子において、単位面積当りの光吸収強度が一層飽和吸着した場合の光吸収強度を超えていた。これより、ほぼ全ての粒子が、本発明で言う色素発色団が多層吸着している状態であることが判った。

【0548】

(比較例の乳剤 E G A - 3 の調製)

前記の乳剤 E G A - 2 の調製条件において、増感色素 E x s - 1 2 の添加量を銀 1 モル当り 6.08×10^{-4} とし、増感色素 E x s - 1 3 の添加量を銀 1 モル当り 6.08×10^{-4} 添加とした条件で、乳剤 E G A - 3 を調製した。

【0549】

増感色素の吸着率は、E x s - 1 2 が添加量の 9 9 %、E x s - 1 3 が添加量の 8 8 % であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 2 3 7 % と見積もられた。

【0550】

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、ほぼ全ての粒子において、単位面積当りの光吸収強度が一層飽和吸着した場合の光吸収強度を超えていた。これより、ほぼ全ての粒子が、本発明で言う色素発色団が多層吸着している状態であることが判った。

【0551】

(比較例の乳剤 E G A - 4 および本発明の乳剤 E G A - 5 ないし 6 の調製)

前記の乳剤 E G A - 1 ~ 3 の調製条件において、脱塩水洗に移行する直前に添加するゼラチン-1 を、 $-NH_2$ 基が化学修飾されたフタル化ゼラチンであるゼラチン-3 に等質量で置き換えることにより、各々 E G A - 4 ~ 6 を調製した。

【0552】

乳剤 E G A - 1 ~ 3 は、 $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンを全く含有しないが、乳剤 E G A - 4 ~ 6 では全分散媒に占める $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンの比率が 1 1 % であった。

【0553】

なお、増感色素の吸着率および顕微分光による光吸収については、上記のゼラチンの置き換え前後ではほぼ同等であった。

【0554】

(比較例の乳剤 E G B - 1 の調製)

ゼラチン-2 を 0.38 g および K B r を 0.9 g 含む水溶液 1200 mL を 60℃ に保ち、pH を 2.0 に調整し激しく攪拌した。A g N O₃ を 0.7 g 含む水溶液と K B r を 0.6 g、K I を 0.06 g 含む水溶液とをダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。熟成収量後、ゼラチン-3 を 13.5 g 添加した。pH を 5.7 に調整した後、K B r を 2.0 g 添加した。A g N O₃ を 27.3 g 含む水溶液 60.7 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 41 分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.0 に保った。A g N O₃ を 65.6 g 含む水溶液と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2.1 倍になるように流量加速して 50 分間に渡り添加した。この時、0.032 μ m の粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 6.5 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.0 に保った。

【0555】

次いで A g N O₃ を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 19 分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 7.70 になるように K B r 水溶液の添加を調節した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、K B r を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9

． 8 0 に調整して、 $0.032\ \mu\text{m}$ の粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤を K I 質量換算で 6 ． 2 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 を 8 8 ． 5 g 含む水溶液 3 0 0 mL を 1 0 分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 7 ． 4 0 になるように K B r 水溶液の添加を調節した。脱塩水洗に移行する直前に、ゼラチン - 1 を 1 3 ． 5 g 添加した。

【 0 5 5 6 】

その後、脱塩水洗を半透膜を用いた透析法で行い、次いで、攪拌しながら水、 NaOH 、前記のゼラチン - 1 を添加し、 50°C で p H 5 ． 8 、 p A g 8 ． 8 になるように調整した。

【 0 5 5 7 】

前記の T A Z - 1 を添加し、 58°C に昇温後、前記で調製した色素分散物 a - 1 を添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N - ジメチルセレノウレアを順次添加して最適に化学増感した。化学増感終了時に、前記の M E R - 1 および M E R - 2 を添加した。

【 0 5 5 8 】

前記の色素分散物 a - 1 添加による増感色素の添加量は、E x s - 3 、 E x s - 6 および E x s - 7 の合計で銀 1 モル当り 1.01×10^{-3} モルであった。

【 0 5 5 9 】

得られた乳剤は、球相当径 $1.20\ \mu\text{m}$ 、主表面の円相当径の平均値 $3.10\ \mu\text{m}$ 、粒子厚みの平均値 $0.12\ \mu\text{m}$ であり、平行な主表面が (1 1 1) 面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。円相当径の変動係数は 3 3 % であった。

【 0 5 6 0 】

また、増感色素の吸着率は添加量の 9 8 % であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 8 1 % と見積もられた。

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、単位面積当りの光吸収強度は粒子間で差が殆どなく、ほぼ全ての粒子で増感色素が一層吸着となっていることが判った。

【 0 5 6 1 】

(本発明の乳剤 E G B - 2 の調製)

前記の乳剤 E G B - 1 を 40°C に溶解し、前記で調製した色素分散物 b - 1 を添加して 5 分間熟成し、更に前記で調製した色素分散物 c - 1 を添加し 2 0 分間熟成することにより、乳剤 E G B - 2 を調製した。

【 0 5 6 2 】

前記の色素分散物 b - 1 および c - 1 の添加による増感色素の添加量は、それぞれ E x s - 1 2 が銀 1 モル当り 5.55×10^{-4} モル、E x s - 1 3 が銀 1 モル当り 4.54×10^{-4} モルであった。

【 0 5 6 3 】

増感色素の吸着率は、E x s - 1 2 が添加量の 9 8 % 、 E x s - 1 3 も添加量の 9 8 % であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 1 6 2 % と見積もられた。

【 0 5 6 4 】

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、ほぼ全ての粒子において、単位面積当りの光吸収強度が一層飽和吸着した場合の光吸収強度を超えていた。これより、ほぼ全ての粒子が、本発明で言う色素発色団が多層吸着している状態であることが判った。

【 0 5 6 5 】

(本発明の乳剤 E G B - 3 の調製)

前記の乳剤 E G B - 2 の調製において、増感色素 E x s - 1 2 の添加量を銀 1 モル当り 5.04×10^{-4} モルに、増感色素 E x s - 1 3 の添加量を銀 1 モル当り 5.04×10^{-4} モルに変更することで、乳剤 E G B - 3 を調製した。

【 0 5 6 6 】

増感色素の吸着率は、E x s - 1 2 が添加量の 99%、E x s - 1 3 が添加量の 91% であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 159% と見積もられた。

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、ほぼ全ての粒子において、単位面積当りの光吸収強度が一層飽和吸着した場合の光吸収強度を超えていた。これより、ほぼ全ての粒子が、本発明で言う色素発色団が多層吸着している状態であることが判った。

【0567】

(本発明の乳剤 E G B - 4 の調製)

前記の乳剤 E G B - 2 の調製において、増感色素 E x s - 1 2 の添加量を銀 1 モル当り 4.54×10^{-4} モルに、増感色素 E x s - 1 3 の添加量を銀 1 モル当り 5.55×10^{-4} モルに変更することで、乳剤 E G B - 3 を調製した。

【0568】

増感色素の吸着率は、E x s - 1 2 が添加量の 99%、E x s - 1 3 が添加量の 89% であり、色素吸着量は一層飽和吸着量の 158% と見積もられた。

【0569】

更に前述した方法により、無作為に選んだハロゲン化銀粒子について顕微分光による光吸収測定を行なったところ、ほぼ全ての粒子において、単位面積当りの光吸収強度が一層飽和吸着した場合の光吸収強度を超えていた。これより、ほぼ全ての粒子が、本発明で言う色素発色団が多層吸着している状態であることが判った。

【0570】

前記の乳剤 E G A - 1 ~ 6 および E G B - 1 ~ 4 について 400 k V の透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの乳剤においても、全投影面積の 50% 以上の粒子が粒子外周部に 1 粒子当たり 10 本以上の転位線を有していた。

【0571】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に下記表 1 に示すような塗布条件で、前記の乳剤 E G A - 1 ~ 6 および E G B - 1 ~ 4 の塗布を行った。

【表 1】

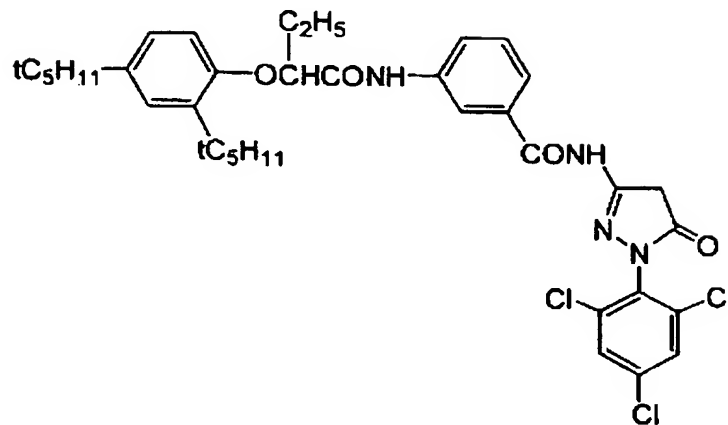
表 1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤…各種の乳剤

(銀 9.3×10^{-3} モル / m^2)

・カプラー (1.29×10^{-3} モル / m^2)



・トリクレジルフォスフェート (0.75g / m^2)

・ゼラチン (3.24g / m^2)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08g / m^2)

・ゼラチン (1.80g / m^2)

【0572】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50(カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真感度の評価を行った。

また、保存性については、前述の塗布試料を硬膜処理後、温度60℃、相対湿度60%の環境下で4日間保存した場合のカブリ濃度の上昇幅を比較することで行なった。前記カブリ濃度の上昇幅が少ない程、保存性に優れると評価した。

【0573】

富士写真フイルム(株)製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の方法で(液の累積補充量とその母液タンク容量の3倍になるまで)処理した。

(処理方法)

工 程	処理時間	処理温度	補充量
-----	------	------	-----

発色現像	2分45秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL
漂白液オーバーフローは 漂白定着タンクに全量流入			
漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗(1)	40秒	35℃	(2)から(1)への 向流配管方式
水洗(2)	1分00秒	35℃	30mL
安 定	40秒	38℃	20mL
乾 燥	1分15秒	55℃	

*補充量は35mm巾1.1m長さ当たり(24Ex. 1本相当)

【0574】

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン -1, 1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシ エチル)アミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10

【0575】

(漂白液)	タンク液、補充液共通 (単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -S-S-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ · 2HCl	
アンモニア水 (27%)	15.0mL
水を加えて	1.0L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3

【0576】

(漂白定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸 第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/L)	240.0mL	400.0mL
アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3

【0577】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム0.15g/Lを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

【0578】

（安定液） タンク液、補充液共通（単位 g）

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル 0.2

（平均重合度10）

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05

1, 2, 4-トリアゾール 1.3

1, 4-ビス（1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル）ピペラジン 0.75

水を加えて 1.0 L

pH 8.5

【0579】

塗布した乳剤の属性と性能の評価を行った結果を、下記の表2に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。

保存性については、塗布試料保存時のカブリ濃度上昇幅を表示した。

【表 2】

表 2

乳剤 No.	平均粒子 円相当径 (μm)	平均粒子 厚み (μm)	第 1 色素の量 ($\text{mg}/\text{銀 } 1 \text{ mg}$)	第 2 色素の量 ($\text{mg}/\text{銀 } 1 \text{ mg}$)	第 3 色素の 量 ($\text{mg}/1 \text{ mg}$)	7ミ/基修飾 ゼラチンの比率 (%)	相対 感度*1	保存時の カブリ上昇*2	備考
EGA-1	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	なし	なし	なし	100	0.11	比較例
-2	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	2.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	なし	112	0.23	比較例
-3	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	なし	126	0.31	比較例
-4	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	なし	なし	11(7アル化ゼラチン)	100	0.12	比較例
-5	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	2.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	11(7アル化ゼラチン)	142	0.10	本発明
-6	2.4	0.2	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	11(7アル化ゼラチン)	192	0.10	本発明
EGB-1	3.1	0.12	1.01×10^{-3}	なし	なし	11(7アル化ゼラチン)	126	0.19	比較例
-2	3.1	0.12	1.01×10^{-3}	5.55×10^{-4}	4.54×10^{-4}	11(7アル化ゼラチン)	215	0.18	本発明
-3	3.1	0.12	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	11(7アル化ゼラチン)	215	0.17	本発明
-4	3.1	0.12	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	11(7アル化ゼラチン)	219	0.16	本発明

*1: EGA-1を100とした場合の相対感度

*2: 乳剤塗布試料を、温度 60°C 相対湿度 60% 環境下で 4 日間保存した場合

【0580】

乳剤 EGA-1 ~ 3 の比較より、増感色素が一層吸着している乳剤に対し多層吸着している乳剤は確かに高感度ではあるが、感度向上幅は増感色素の量関係から期待される幅よりもはるかに小さく、また保存時のカブリ上昇幅が大きい問題があった。本発明の、アミノ基修飾ゼラチンを含有させた乳剤に対して増感色素を多層吸着させた乳剤 EGA-5, 6 は、感度向上幅が大きく、かつ保存時のカブリ上昇幅が小さいという点で好ましい。増

感色素が一層吸着している乳剤では、前記のアミノ基修飾ゼラチン使用による効果は発現しないことから、本発明の効果は各々の要因による効果の単なる足し合わせではないことは明らかである。

【0581】

また、本発明の乳剤EGA-5は、粒子を薄板化して増感色素量を増量した乳剤EGB-1とは増感色素量がほぼ同等でありながら結果的には高感度でかつ保存カブリが小さく、好ましい。

【0582】

本実施例では、第1色素にアニオン性の増感色素、第2色素にカチオン性の増感色素、第3色素にアニオン性の増感色素を使用し、クーロン力を利用して多層吸着を達成している。第2層目以降を形成するための第2色素および第3色素の量は、第1層目を形成するための第1色素の量以下であれば、基本的には本発明の効果が達成できる。また、本実施例では、第2色素と第3色素の比率については1対1付近が基準になっているが、前記比率を1対1から多少ずらしても本発明の効果に対しては殆ど影響を与えないと思われる。

【0583】

(実施例2)

(比較例の乳剤EGA-7および本発明の乳剤EGA-8～15の調製)

実施例1の乳剤EGA-6の調製において、脱塩水洗に移行する直前に添加されるゼラチン-3の量を変えることにより、乳剤EGA-7～10を調製した。また、ゼラチン-3をゼラチン-4～6に変更することにより、乳剤EGA-11～13を調製した。

【0584】

さらに、EGA-6の調製では脱塩水洗に移行する前に添加していたゼラチン-3の添加時期を脱塩水洗後に変更し、その量を2通りに変えることで乳剤EGA-14, 15を調製した。前記の乳剤は、乳剤EGA-3または6に対し、 $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンの比率、種類、添加時期を変えた乳剤である。

【0585】

なお、増感色素の吸着率および顕微分光による光吸収については、上記のゼラチンの比率、種類、添加時期を変えたことにより殆ど変化しなかった。

【0586】

これらの乳剤を、比較例となる乳剤EGA-1, 3および本発明の乳剤EGA-6とともに実施例1と同じ条件で塗布し、性能評価を行なった。表3に、各々の乳剤の $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンの量、種類、添加時期および性能を示す。

【表3】

表3

乳剤 No.	第1色素の量 (モル/銀1モル)	第2色素の量 (モル/銀1モル)	第3色素の量 (モル/銀1モル)	アミ/基修飾 ゼラチンの 比率(%)	アミ/基修飾 ゼラチンの種類	アミ/基修飾 ゼラチンの 添加時期	相対 感度*1	保存時の カブリ 上昇*2	備考
EGA-1	6.08×10^{-4}	なし	なし	なし	—	—	100	0.11	比較例
-3	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	なし	—	—	126	0.31	比較例
-7	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	1	フタル化ゼラチン	脱塩水洗の直前	129	0.29	比較例
-8	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	2	フタル化ゼラチン	脱塩水洗の直前	141	0.22	本発明
-9	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	5	フタル化ゼラチン	脱塩水洗の直前	169	0.15	本発明
-6	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	11	フタル化ゼラチン	脱塩水洗の直前	192	0.10	本発明
-10	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	22	フタル化ゼラチン	脱塩水洗の直前	194	0.11	本発明
-11	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	11	コハク化ゼラチン	脱塩水洗の直前	188	0.10	本発明
-12	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	11	トリメリット化ゼラチン	脱塩水洗の直前	180	0.13	本発明
-13	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	11	ヒドロメルリット化ゼラチン	脱塩水洗の直前	174	0.15	本発明
-14	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	5	フタル化ゼラチン	脱塩後の再分散	158	0.15	本発明
-15	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.08×10^{-4}	22	フタル化ゼラチン	脱塩後の再分散	182	0.12	本発明

*1: EGA-1を100とした場合の相対感度

*2: 乳剤塗布試料を、温度60℃相対湿度60%環境下で4日間保存した場合

【0587】

表3の結果より、 $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンの比率が全分散媒に対し1%である比較例の乳剤EGA-7では、本発明の効果は、発現しているとはいえない程僅かである。しかし、該比率が2%以上になると、実質的な利得と認識できる幅で本発明の効果

が発現し、更に該比率が5%以上になると、好ましく本発明の効果が得られることが判る。

また、 $-NH_2$ 基が化学修飾されたゼラチンの種類については、 $-NH_2$ 基が1個修飾される毎に $-COOH$ 基が2個導入されたトリメリット化ゼラチン、 $-COOH$ 基が3導入されたピロメリット化ゼラチンよりも、 $-NH_2$ 基が1個修飾される毎に $-COOH$ 基が1個導入されたコハク化ゼラチンまたはフタル化ゼラチンの方が、本発明の効果が大きいことが判る。

【0588】

(実施例3)

(比較例の乳剤 EGB-1 および本発明の乳剤 EGB-3 から、脱塩水洗の方法およびアニオン性界面活性剤の含有量を変えた乳剤、EGB-5~7 および EGB-8~12 の調製)

実施例1の乳剤 EGB-1 および EGB-3 の調製において、それぞれ脱塩水洗の方法およびアニオン性界面活性剤の含有量を変えた乳剤 EGB-5~7 および EGB-8~12 を調製した。

【0589】

脱塩水洗の方法としては、実施例1の半透膜を用いた透析法から、アニオン性界面活性剤を使用しない凝析沈降法、および本明細書[発明を実施するための最良の形態]の項で例示したアニオン性界面活性剤 SA-40 または SA-41 を使用した凝析沈降法の3通りの変更を行なった乳剤を調製した。

【0590】

アニオン性界面活性剤を使用しない凝析沈降法を行なう場合、凝析沈降時の pH を 3.5~3.95 の範囲で調節して脱塩水洗を繰り返すことにより行なった。

アニオン性界面活性剤 SA-40 または SA-41 を使用する凝析沈降法を行なう場合は、SA-40 または SA-41 を 0.6 g ないし 6 g の範囲で添加してから、凝析沈降時の pH を 3.85~4.25 の範囲で調節して脱塩水洗を繰り返すことにより行なった。

【0591】

上記の乳剤を EGB-1 および EGB-3 とともに、実施例1と同じ条件で塗布し、性能評価を行なった。表4に、各々の乳剤の第1, 第2, 第3色素の量、脱塩水洗の方法、全ての増感色素の添加が終了した直後におけるアニオン性界面活性剤の量および性能を示す。

【表4】

表4

乳剤 No.	第1色素の量 (モル/銀1モル)	第2色素の量 (モル/銀1モル)	第3色素の量 (モル/銀1モル)	脱塩水洗の方法	アニオン性界面活性剤の 含有量*1(g/銀1モル)	相対 感度*2	保存時の かり上昇*3	備考
EGB-1	1.01×10^{-3}	なし	なし	透析法	なし	100	0.19	比較例
-5	1.01×10^{-3}	なし	なし	凝析沈降法 アニオン性界面 活性剤不使用	なし	100	0.19	比較例
-6	1.01×10^{-3}	なし	なし	凝析沈降法 SA-40*4 使用	4.5 (SA-40)	101	0.20	比較例
-7	1.01×10^{-3}	なし	なし	凝析沈降法 SA-41*4 使用	4.5 (SA-41)	101	0.19	比較例
-3	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	透析法	なし	171	0.17	本発明 推奨条件
-8	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	凝析沈降法 アニオン性界面 活性剤不使用	なし	174	0.16	本発明 推奨条件
-9	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	凝析沈降法 SA-40*4 使用	0.45 (SA-40)	168	0.17	本発明 推奨条件
-10	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	凝析沈降法 SA-40*4 使用	1.5 (SA-40)	153	0.18	本発明但し 非推奨条件
-11	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	凝析沈降法 SA-40*4 使用	4.5 (SA-40)	133	0.19	本発明但し 非推奨条件
-12	1.01×10^{-3}	5.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	凝析沈降法 SA-41*4 使用	4.5 (SA-41)	138	0.18	本発明但し 非推奨条件

*1: 乳剤製造工程において、全ての増感色素の添加が完了した直後における含有量 *2: EGB-1を100とした場合の相対感度
*3: 乳剤塗布試料を、温度60℃相対湿度60%環境下で4日間保存した場合 *4: 本明細書本文中のアニオン性界面活性剤の例示化合物

【0592】

表4の結果より、本発明においては、脱塩水洗には極力アニオン性界面活性剤を用いず、増感色素吸着時のアニオン性界面活性剤の量を極力少なくした条件で乳剤を調製することが推奨されることが判る。増感色素吸着時のアニオン性界面活性剤の量を銀1モル当り0.45g以下に抑える様にして乳剤調製を行うことで、本発明の効果を効率よく発現させることができる。

なお、前記の様な、乳剤製造時におけるアニオン性界面活性剤についての配慮は、通常の一層吸着乳剤については不要であることも判る。

【0593】

(実施例4)

(比較例の乳剤 EGB-1 および本発明の乳剤 EGB-4 から、乳剤中の Ca または Mg の含有量を変えた乳剤の調製)

実施例1の乳剤 EGB-1 および EGB-4 の調製条件から、脱塩水洗を実施例3で述べた条件と同様のアニオン性界面活性剤を使用しない凝析沈降法で行なう方法に変更することで、EGB-5 および EGB-14 を調製した。

【0594】

さらに、EGB-5 および EGB-14 の調製条件において、第1色素添加後に硝酸カルシウムまたは硝酸マグネシウムを意図的に添加する工程を加えた条件により、乳剤 EGB-13 および EGB-15 ~ 20 を調製した。

【0595】

上記の乳剤 EGB-5 および EGB-13 ~ 20 を、実施例1と同じ条件で塗布し、性能評価を行なった。表5に、各々の乳剤の第1, 第2, 第3色素の量、Ca または Mg の含有量および性能を示す。

【表5】

表5

乳剤 No.	第1色素の量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{mg}$)	第2色素の量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{mg}$)	第3色素の量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{mg}$)	CaまたはMgの 含有量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{mg}$)	相対 感度*1	保存時の 上昇*2	備考
EGB-5	1.01×10^{-3}	なし	なし	なし	100	0.19	比較例
-13	1.01×10^{-3}	なし	なし	Ca 8.0×10^{-3}	100	0.18	比較例
-14	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	なし	173	0.18	本発明 Ca又はMg 非推奨条件
-15	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Ca 5.0×10^{-4}	175	0.17	本発明 Ca又はMg 非推奨条件
-16	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Ca 2.0×10^{-3}	185	0.15	本発明 Ca推奨条件
-17	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Ca 8.0×10^{-3}	189	0.15	本発明 Ca推奨条件
-18	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Ca 3.0×10^{-2}	179	0.14	本発明 Ca推奨条件
-19	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Ca 6.0×10^{-2}	164	0.18	本発明 Ca非推奨条件
-20	1.01×10^{-3}	4.54×10^{-4}	5.55×10^{-4}	Mg 8.0×10^{-3}	185	0.15	本発明 Mg推奨条件

*1: EGB-5を100とした場合の相対感度

*2: 乳剤塗布試料を、温度60°C相対湿度60%環境下で4日間保存した場合

【0596】

表5の結果より、CaまたはMgを本発明で推奨される量だけ乳剤に含有させることにより、本発明の効果が促進されることが判る。しかし、本発明で推奨される量を超えた量CaまたはMgを含有させると、本発明の効果はかえって抑制される。

これらCaまたはMgの効果は、増感色素の吸着状態が微妙に変化することにより発生すると推察されるが、その機構は未解明である。なお、比較例の一層吸着乳剤では、本発明の乳剤で生じた上記の様な効果は殆ど見られなかった。

【0597】

(実施例 5)

(ハロゲン化銀乳剤調製に用いた増感色素の水系分散物とその製法)

(1 層目の色素分散物 a-1 の調製)

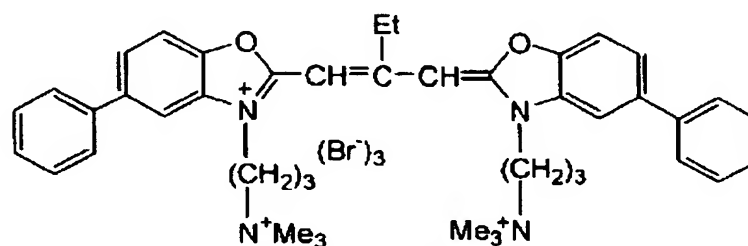
実施例 1 で調製した色素分散物 a-1 と同じ。

(2 層目以降の色素分散物 b-1 の調製)

実施例 1 で調製した色素分散物 b-1 と同じであり、以下の条件で調製した。増感色素 Exs-12、1 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-1 を得た。

【化 8 1】

ExS-12



【0598】

(2 層目以降の色素分散物 b-2 の調製)

増感色素 Exs-12、2 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-2 を得た。

【0599】

(2 層目以降の色素分散物 b-3 の調製)

増感色素 Exs-12、0.5 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-3 を得た。

【0600】

(2 層目以降の色素分散物 b-4 の調製)

増感色素 Exs-12、2 g を 98 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。粘度の上昇が著しくジルコニアビーズを分離できないために色素分散物は得られなかった。増感色素の量を 0.3 g とすることに粘度の上昇が抑えられ、色素分散物 b-4 を得た。

【0601】

(2 層目以降の色素分散物 b-5 の調製)

増感色素 Exs-12、1 g をフェノキシエタノール 15 mL に溶解し、水 44 mL を加えた溶液を 50℃ の条件下でデゾルバー翼を用い 12000 回転で 25 分間攪拌した。得られた水中油滴分散物にゼラチン水溶液 40 mL を加えて、色素分散物 b-5 を得た。

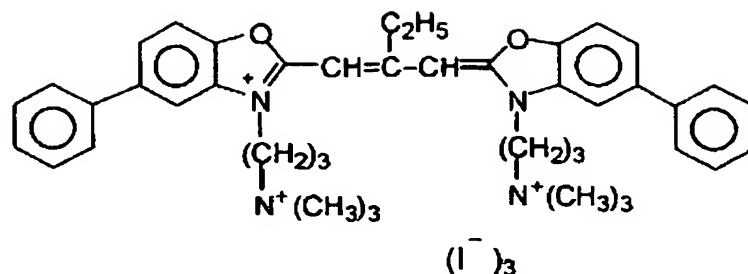
【0602】

(2 層目以降の色素分散物 b-6 の調製)

増感色素 Exs-14、2 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離したところ、色素が沈降し色素分散物が得られなかった。

【化 8 2】

Exs-14



【0603】

(2層目以降の色素分散物 c-1 の調製)

実施例 1 で調製した色素分散物 c-1 と同じ。

カチオン性色素分散物 b-1, b-2, b-3 と b-4 の結果の比較から濃い濃度のカチオン性色素の水系分散物を得るのに、本発明の無機塩の添加が極めて有効であることがわかる。カチオン性色素分散物 b-4 と b-5 の結果の比較から有機溶媒を使用すれば濃い濃度のカチオン性色素の水系分散物が得られることがわかる。カチオン性色素分散物 b-1 と b-6 の結果の比較からカチオン性増感色素の対イオンの選択が本発明において分散物を得るのに重要であることがわかる。

【0604】

(増感色素が多層吸着した乳剤 Em-1 ~ 5 の調製)

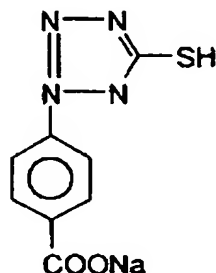
実施例 1 の乳剤 EGB-1 の調製条件において、粒子形成初期における温度を 60℃ から 40℃ に変更することにより、平均円相当径 2.1 μm, 平均厚み 0.11 μm, 平均アスペクト比 1.9 の沃臭化銀平板粒子乳剤を調製した。但し、化学増感以降の条件は以下の様に行った。

【0605】

脱塩水洗、分散した後、乳剤を 60℃ に昇温し、前述の色素分散物 a-1 を一層飽和吸着量の 80% 添加した。チオ硫酸ナトリウム, N, N-ジメチルセレン尿素, チオシアン酸カリウム, 塩化金酸を順次添加し金-硫黄-セレン増感を施した。化学増感終了時に MER-1 を添加し、温度を 40℃ に降温した。

【化 8 3】

MER-1



【0606】

40℃ とした乳剤に対し、前述の色素分散物 b-1 ~ b-5 を、添加色素量が一層飽和吸着量の 50% となるように添加した。20 分熟成後、前述の色素分散物 c-1 を、添加色素量が一層飽和吸着量の 55% となるように添加し、20 分熟成した。各々の乳剤を Em-1 ~ 5 とした。

【0607】

Em-1 ~ 5 を、実施例 1 と同じ条件で塗布し、試料 No. 1 ~ 5 を作成した。また、同じ乳剤を 40℃ で 24 時間溶解した状態で経時させた後、同様に塗布し、試料 No. 6

～10を作成した。実施例1同様に写真性の評価を行った。また、実施例1と同様の方法でハロゲン化銀粒子上への色素吸着量の測定を行った。

【0608】

結果を表6に示す。

【表6】

試料 No.	乳剤 No.	カチオン性 色素分散物 No.	乳剤の 40℃24 時間溶 解状態での経時の有無	色素吸着量 (%)*1	相対 感度*2	カブリ	備考
1	Em-1	b-2	なし	178	155	0.24	本発明推奨条件
2	Em-2	b-1	なし	169	151	0.24	本発明推奨条件
3	Em-3	b-3	なし	154	131	0.25	本発明推奨条件
4	Em-4	b-4	なし	120	119	0.27	本発明推奨条件
5	Em-5	b-5	なし	85	100	0.30	本発明非推奨条件
6	Em-1	b-2	あり	178	155	0.24	本発明推奨条件
7	Em-2	b-1	あり	169	151	0.24	本発明推奨条件
8	Em-3	b-3	あり	152	129	0.25	本発明推奨条件
9	Em-4	b-4	あり	117	111	0.28	本発明推奨条件
10	Em-5	b-5	あり	80	92	0.33	本発明非推奨条件

*1: 色素の1層飽和吸着量を100%とした場合の色素吸着量

*2: 試料 No. 5 の感度を100とした場合の相対感度

【0609】

表6の結果から明らかなように、本発明では、カチオン性増感色素の添加を、有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で行うことが推奨される。また、該水系分散物の色素濃度は1質量%以上であることが好ましい。

色素分散物の濃度が低いと、または有機溶媒を含有すると増感色素の吸着量が減少し、感度が減少する。

【0610】

さらにカチオン性増感色素添加を、本発明で推奨される水系分散物の添加で行うことにより、乳剤を溶解して経時させた時の感度とかぶりの変動が少なく安定性に優れた乳剤が得られることがわかる。

【0611】

(実施例6)

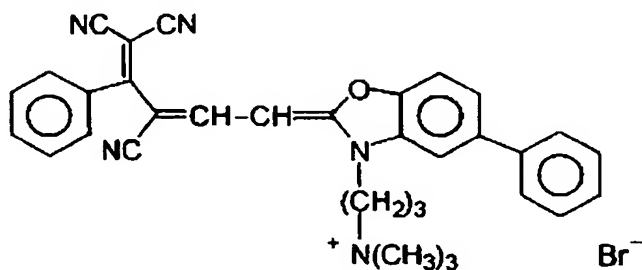
増感色素の水系分散物を得る方法について、さらに詳しく説明する。

(2層目以降の色素分散物 d-1 の調製)

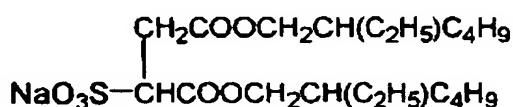
増感色素 Exs-15、1.2 g と硝酸カリウム 0.7 g を 86 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグラインダーミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離したところ、色素が沈降し色素分散物が得られなかった。界面活性剤 1、0.37 g と有機溶媒 1、1.2 を添加することにより、色素分散物 d-1 を得た。

【化84】

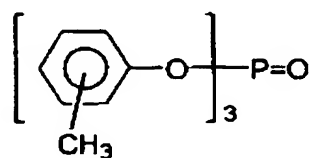
Exs-15



界面活性剤 1



有機溶媒 1

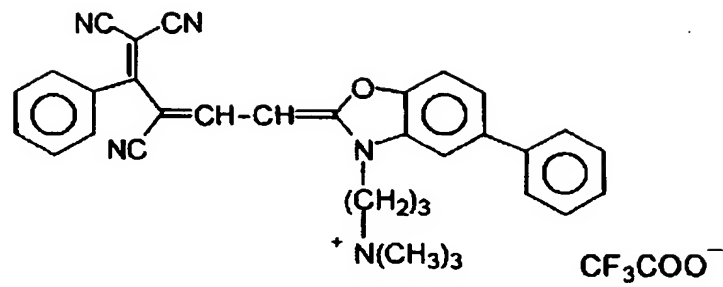


【0612】

(2層目以降の色素分散物 d-2 の調製)

増感色素 Exs-16、1.2 g と硝酸カリウム 0.7 g を 86 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグラインダーミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 d-2 を得た。

【化 85】
Exs-16



【0613】

カチオン性色素分散物 d-1 と d-2 の結果の比較から、カチオン性増感色素の対イオンを選択することにより界面活性剤および／または有機溶媒を使用せずに高濃度のカチオン性色素の水系分散物を得ることができることがわかる。

【0614】

実施例 5 の増感色素分散物 b-1 のかわりに d-1 と d-2 を用いて、実施例 5 と同様にして乳剤 11 と 12 を調製した。実施例 1 と同様の評価を行い、表 7 の結果を得た。

【表 7】

表 7

試料 No.	乳剤 No.	カチオン性色 素分散物 No.	乳剤の 40℃24 時間溶解 状態での経時の有無	色素吸着量 (%) *1	相対感度*2	かぶり	備考
1 1	Em-11	d-1	なし	75	100	0.31	本発明非推奨条件
1 2	Em-12	d-2	なし	171	159	0.25	本発明推奨条件
1 3	Em-11	d-1	あり	68	91	0.33	本発明非推奨条件
1 4	Em-12	d-2	あり	168	155	0.25	本発明推奨条件

*1: 色素の 1 層飽和吸着量を 100% とした場合の色素吸着量

*2: 試料 No. 11 の感度を 100 とした場合の相対感度

【0615】

表 7 の結果から明らかなように、界面活性剤および／または有機溶媒を使用した水系分散物を用いると増感色素の吸着量が減少し、本発明の乳剤での感度ゲインが減少する。さらに本発明によるカチオン性増感色素の水系分散物の添加により、乳剤を溶解して経時させた時の感度とかぶりの変動が少なく安定性に優れた乳剤が得られることがわかる。

【0616】

(実施例 7)

実施例 5 の乳剤 E m - 1 の調製において、カチオン性増感色素の水系分散物 b - 2 を添加する時のハロゲン化銀乳剤の銀量およびゼラチン量を変化させて乳剤 701 ~ 705 を調製した。得られた乳剤を冷蔵庫内で 1 ヶ月間保存した。その後、40℃でハロゲン化銀乳剤を溶解したところ、表 8 の結果が得られた。

【表 8】

表 8

乳剤 No.	銀量 (/乳剤 1 kg)	ゼラチン量 (/乳剤 1 kg)	5℃冷蔵庫 1 ヶ月保存による 乳剤の変化
乳剤 701	160	100	増感色素の吸着量が 4 % 減少
乳剤 702	160	50	変化なし
乳剤 703	160	20	乳剤粒子の凝集が発生
乳剤 704	60	50	増感色素の吸着量が 3 % 減少
乳剤 705	30	50	増感色素の吸着量が 8 % 減少

【0617】

表 8 の結果から明らかなように、カチオン性増感色素の水系分散物添加時におけるハロゲン化銀乳剤の銀量およびゼラチン量は、増感色素が多層吸着した乳剤の保存性に大きく影響する。

【0618】

(実施例 8)

(ハロゲン化銀カラーネガ多層感光材料に比較例の乳剤および本発明の乳剤を適用した試料の作製)

前記の実施例 1 および 4 で調製したハロゲン化銀乳剤 EGA-1 ~ 6、EGB-1 ~ 5 および EGB-13, 14, 17 を、以下に述べるカラーネガ多層感光材料の第 11 層 (高感度緑感乳剤層) に導入した試料 801 ~ 814 を作製し、性能評価を行った。

【0619】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー 100 質量部と紫外線吸収剤として Tinuvin P. 326 (チバ・ガイギー Ciba-Geigy 社製) 2 質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T 型ダイから押し出し、140℃で 3.3 倍の縦延伸を行い、続いて 130℃で 3.3 倍の横延伸を行い、さらに 250℃で 6 秒間熱固定して厚さ 90 μm の PEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこの PEN フィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号 94-6023 号記載の I-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径 20 cm のステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48 時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0620】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV 放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1 g/m²、ソウジウム α-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート 0.01 g/m²、サリチル酸 0.04 g/m²、p-クロロフェノール 0.2 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012 g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物 0.02 g/m² の下塗液を塗布して (10 cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は 115℃、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている)。

【0621】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0622】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 $0.005 \mu\text{m}$ の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は $5 \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径約 $0.08 \mu\text{m}$) を 0.2 g/m^2 、ゼラチン 0.05 g/m^2 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$ 0.02 g/m^2 、ポリ (重合度 10) オキシエチレン-p-ノニルフェノール 0.005 g/m^2 及びレゾルシンと塗布した。

【0623】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄 (比表面積 $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長軸 $0.14 \mu\text{m}$ 、単軸 $0.03 \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の 2 質量% で処理されている) 0.06 g/m^2 をジアセチルセルロース 1.2 g/m^2 (酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ 0.3 g/m^2 を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マツト剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 10 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の D^B の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4 \text{ A/m}$ 、角形比は 65% であった。

【0624】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース (25 mg/m^2)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ (化合物 a, 6 mg/m^2) / $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物 b, 9 mg/m^2) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で熔融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$) にしてから添加した。マツト剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と研磨剤の 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆された酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 15 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 (5mm ϕ のステンレス硬球、荷重 100 g、スピード 6 cm/分)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0625】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の支持体に対して反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【0626】

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

E x C: シアンカプラー	UV: 紫外線吸収剤
E x M: マゼンタカプラー	HBS: 高沸点有機溶剤
E x Y: イエローカプラー	H: ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている。)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0627】

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.10
ゼラチン		0.66
ExM-1		0.048
Cpd-2		0.001
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010

【0628】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.10
ゼラチン		0.80
ExM-1		0.057
ExF-1		0.002
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010

【0629】

第3層 (中間層)

Exc-2		0.010
Cpd-1		0.086
UV-2		0.029
UV-3		0.052
UV-4		0.011
HSB-1		0.100
ゼラチン		0.60

【0630】

第4層 (低感度赤感乳剤層)

Em-M	銀	0.42
Em-N	銀	0.52
Em-O	銀	0.10
Exc-1		0.222
Exc-2		0.010
Exc-3		0.072
Exc-4		0.148
Exc-5		0.005
Exc-6		0.008
Exc-8		0.071
Exc-9		0.010
UV-2		0.036
UV-3		0.067
UV-4		0.014
Cpd-2		0.010
Cpd-4		0.012
HBS-1		0.240

HBS-5		0.010
ゼラチン		1.50
【0631】		
第5層 (中感度赤感乳剤層)		
Em-L	銀	0.38
Em-M	銀	0.28
ExC-1		0.111
ExC-2		0.039
ExC-3		0.018
ExC-4		0.074
ExC-5		0.019
ExC-6		0.024
ExC-8		0.010
ExC-9		0.021
Cpd-2		0.020
Cpd-4		0.021
HBS-1		0.129
ゼラチン		0.85
【0632】		
第6層 (高感度赤感乳剤層)		
Em-K	銀	1.40
ExC-1		0.122
ExC-6		0.032
ExC-8		0.110
ExC-9		0.005
ExC-10		0.159
Cpd-2		0.068
Cpd-4		0.015
HBS-1		0.440
ゼラチン		1.51
【0633】		
第7層 (中間層)		
Cpd-1		0.081
Cpd-6		0.002
固体分散染料 ExF-4		0.015
HBS-1		0.049
ポリエチルアクリレートラテックス		0.088
ゼラチン		0.80
【0634】		
第8層 (重層効果ドナー層 (赤感層へ重層効果を与える層))		
Em-E	銀	0.40
Cpd-4		0.010
ExM-2		0.082
ExM-3		0.006
ExM-4		0.026
ExY-1		0.010
ExY-4		0.040
ExC-7		0.007
HBS-1		0.203
HBS-3		0.003

H B S - 5	0.010
ゼラチン	0.52

【0 6 3 5】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

E m - H	銀	0.15
E m - I	銀	0.23
E m - J	銀	0.26
E x M - 2		0.388
E x M - 3		0.040
E x Y - 1		0.003
E x Y - 3		0.002
E x C - 7		0.009
H B S - 1		0.337
H B S - 3		0.018
H B S - 4		0.260
H B S - 5		0.110
C p d - 5		0.010
ゼラチン		1.45

【0 6 3 6】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

E m - G	銀	0.30
E m - H	銀	0.12
E x M - 4		0.005
E x M - 2		0.084
E x M - 3		0.012
E x Y - 3		0.002
E x C - 6		0.003
E x C - 7		0.007
E x C - 8		0.008
H B S - 1		0.096
H B S - 3		0.002
H B S - 5		0.002
C p d - 5		0.004
ゼラチン		0.42

【0 6 3 7】

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層)

表 2、4 及び 5 に記載の乳剤	銀	1.200
E x C - 6		0.002
E x C - 8		0.010
E x M - 1		0.014
E x M - 2		0.023
E x M - 3		0.023
E x M - 4		0.005
E x M - 5		0.040
E x Y - 3		0.003
D A (9 3)		0.031
P E 1 1		2.0×10^{-5}
C p d - 3		0.004
C p d - 4		0.007
C p d - 5		0.010

H B S - 1	0.259
H B S - 5	0.020
ポリエチルアクリレートラテックス	0.099
ゼラチン	1.110

【0 6 3 8】

第 1 2 層 (イエローフィルター層)

C p d - 1	0.088
固体分散染料 E x F - 2	0.051
固体分散染料 E x F - 8	0.010
H B S - 1	0.049
ゼラチン	0.54

【0 6 3 9】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

E m - B	銀	0.50
E m - C	銀	0.15
E m - D	銀	0.10
E x C - 1		0.024
E x C - 7		0.011
E x Y - 1		0.002
E x Y - 2		0.956
E x Y - 4		0.091
C p d - 2		0.037
C p d - 3		0.004
H B S - 1		0.372
H B S - 5		0.047
ゼラチン		2.00

【0 6 4 0】

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

E m - A	銀	1.22
E x Y - 2		0.235
E x Y - 4		0.018
C p d - 2		0.075
C p d - 3		0.001
H B S - 1		0.087
ゼラチン		1.30

【0 6 4 1】

第 1 5 層 (第 1 保護層)

沃臭化銀乳剤	銀	0.25
(平均粒子サイズ: 球相当直径 0. 0 7 μ m)		
U V - 1		0.358
U V - 2		0.179
U V - 3		0.254
U V - 4		0.025
F - 1 1		0.008
S - 1		0.078
E x F - 5		0.0024
E x F - 6		0.0012
E x F - 7		0.0010
H B S - 1		0.175
H B S - 4		0.050

ゼラチン	1.80
【0642】	
第16層（第2保護層）	
H-1	0.40
B-1（直径 1.7 μ m）	0.05
B-2（直径 1.7 μ m）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75

【0643】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするためにW-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

ハロゲン化銀乳剤Em-A～EおよびG～Oの特性を以下の表9に示す。

【表 9-1】

表 9 (ハロゲン化銀乳剤 Em-A~E, G~O の粒子特性)

乳剤 No.	使用層	粒子形状	平均球 相当直 径(μm)	平均円相当径(μm) 変動係数(%)	平均厚み(μm) 変動係数(%)	平均アス ペクト比	平板粒子が全役 影画剤に占める 割合(%)
Em-A	高感度青感性層	(111) 主表面平板粒子	1.6	5.2 26	0.101 29	51	97
Em-B	低感度青感性層	(111) 主表面平板粒子	0.9	2.3 19	0.092 23	25	99
Em-C	低感度青感性層	(111) 主表面平板粒子	0.5	0.9 18	0.103 19	8.7	99
Em-D	低感度青感性層	(100) 主表面立方体粒子	0.2	0.2 7	0.2 7	1	0
Em-E	赤感性層に重層 効果を与える層	(111) 主表面平板粒子	1.1	3.0 18	0.099 16	30	96
Em-G	中感度緑感性層	(111) 主表面平板粒子	0.9	3.8 23	0.034 17	112	99
Em-H	低中感度緑感性層	(111) 主表面平板粒子	0.6	1.8 20	0.044 13	41	99
Em-I	低感度緑感性層	(111) 主表面平板粒子	0.5	1.2 21	0.058 13	21	97
Em-J	低感度緑感性層	(111) 主表面平板粒子	0.4	1.0 17	0.043 12	23	96
Em-K	高感度赤感性層	(111) 主表面平板粒子	1.2	5.4 18	0.040 15	135	99
Em-L	中感度赤感性層	(111) 主表面平板粒子	0.9	3.6 23	0.038 16	95	99
Em-M	低中感度赤感性層	(111) 主表面平板粒子	0.6	1.5 20	0.054 12	23	97
Em-N	低感度赤感性層	(111) 主表面平板粒子	0.4	0.9 17	0.053 11	17	96
Em-O	低感度赤感性層	(111) 主表面平板粒子	0.3	0.7 18	0.037 10	19	96

【0644】

【表 9-2】

表 9 続き

乳剤 No.	全投影面積の70%以上を占める粒子の特徴	粒子の構造の組成比率(%)とハロゲン組成(粒子の中心から記載) < > 内はエピタキシャル接合部
Em-A	フリッジ部高密度転位線を有する	(1%) AgBr / (10%) AgBr ₉₀ I ₁₀ / (60%) AgBr ₈₅ I ₁₅ / (12%) AgBr / (4%) AgI / (13%) AgBr
Em-B	フリッジ部高密度転位線を有する	(1%) AgBr / (20%) AgBr ₉₀ I ₁₀ / (50%) AgBr ₈₅ I ₁₅ / (6%) AgBr / (3%) AgI / (19%) AgBr
Em-C	フリッジ部と主表面に高密度転位線を有する	(15%) AgBr / (40%) AgBr ₉₇ I ₃ / (10%) AgBr / (2%) AgI / (33%) AgBr
Em-D	転位線が存在しない	(35%) AgBr / (25%) AgBr ₉₀ I ₁₀ / (1%) AgI / (39%) AgBr
Em-E	フリッジ部高密度転位線を有する	(8%) AgBr / (35%) AgBr ₉₇ I ₃ / (15%) AgBr / (4%) AgI / (38%) AgBr
Em-G	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%) AgBr / (67%) AgBr ₉₇ I ₃ / (15%) AgBr ₉₃ I ₇ / (3%) <AgBr ₇₀ Cl ₂₅ I ₅ >
Em-H	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%) AgBr / (65%) AgBr ₉₉ I ₁ / (15%) AgBr ₉₅ I ₅ / (5%) <AgBr ₈₀ Cl ₂₀ >
Em-I	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(82%) AgBr / (10%) AgBr ₉₅ I ₅ / (8%) <AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-J	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%) AgBr / (10%) AgBr ₉₅ I ₅ / (12%) <AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-K	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(7%) AgBr / (66%) AgBr ₉₇ I ₃ / (25%) AgBr ₈₆ I ₁₄ / (2%) <AgBr ₆₀ Cl ₃₀ I ₁₀ >
Em-L	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%) AgBr / (67%) AgBr ₉₉ I ₁ / (15%) AgBr ₉₃ I ₇ / (3%) <AgBr ₇₀ Cl ₂₅ I ₅ >
Em-M	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%) AgBr / (65%) AgBr ₉₉ I ₁ / (15%) AgBr ₉₅ I ₅ / (5%) <AgBr ₈₀ Cl ₂₀ >
Em-N	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%) AgBr / (10%) AgBr ₉₅ I ₅ / (12%) <AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-O	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%) AgBr / (10%) AgBr ₉₅ I ₅ / (12%) <AgBr ₇₀ Cl ₂₀ I ₁₀ >

【0645】

【表 9-3】

表 9 続き 2

乳剤 No.	平均還元鉄含有率 (%) 粒子間変動係数 (%)	表面還元鉄 含有率 (%)	平均塩化鉄含有率 (%) 粒子間変動係数 (%)	表面塩化鉄含 有率 (%)	双晶間距離 (μm) 変動係数 (%)	側面における (100) 面比率 (%)
Em-A	14 17	8	0	0	0.013 25	21
Em-B	12.5 22	7	0	0	0.011 18	32
Em-C	3.2 15	2	0	0	0.011 22	18
Em-D	3.5 8	0.9	0	0	-	-
Em-E	5.1 9	3.5	0	0	0.010 22	3
Em-G	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10
Em-H	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12
Em-I	0.9 8	4	1.6 <10	5	0.008 18	25
Em-J	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17
Em-K	5.7 9	12	0.6 <10	2	0.008 18	8
Em-L	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10
Em-M	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12
Em-N	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17
Em-O	1.7 8	4	2.4 8	7	0.008 18	22

【0646】

【表 9-4】

表 9 続き 3

乳剤No.	増感色素	ドーナント	化学増感、かぶり防止剤等
Em-A	ExS-1, 2	K ₂ IrCl ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-B	ExS-1, 2	K ₂ IrCl ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-C	ExS-1, 2	K ₂ RhCl ₆ , K ₂ IrCl ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-D	ExS-1, 2	K ₂ IrCl ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-E	ExS-3, 4	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Fe(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-F	ExS-3, 5, 6, 7, 8	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-H	ExS-3, 5, 6, 7, 8	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-I	ExS-3, 5, 6, 7, 8	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-J	ExS-3, 5, 6, 7, 8	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-K	ExS-9, 10, 11	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-L	ExS-9, 10, 11	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-M	ExS-9, 10, 11	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-N	ExS-9, 10, 11	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-O	ExS-9, 10, 11	K ₂ IrCl ₆ , K ₂ IrCl ₅ (H ₂ O), K ₄ Ru(CN) ₆	下記に記載の特許出願の内容を適宜選択、組み合わせた。

【0647】

これらの乳剤は以下に記載の特許の本文および/または実施例記載の内容を基に適宜選択、組合せ、および/または変更して調製した。

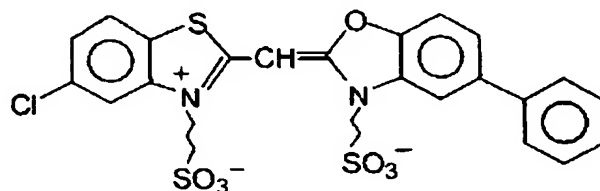
乳剤の構造、化学増感、分光増感等については特に欧州特許第573649B1号、特許第2912768号、特開平11-249249号、特開平11-295832号、特開平11-72860号、米国特許第5985534号、米国特許第5965343号、特許第3002715号、特許第3045624号、特許第3045623号、特開2000-275771号、米国特許第6172110号、特開2000-321702号、特開2000-321700号、特開2000-321698号、米国特許第6153370号、特開2001-92065号、特開2001-92064号、特開2000-92059号、特開2001-147501号、米国特許出願公開2001/0006768A1号、特開2001-228572号、特開2001-255613号、特開2001-264911号、米国特許第6280920B1号、特開2001-264912号、特開2001-281778号、米国特許出願公開2001/003143A1号等の記載内容を基にした。

【0648】

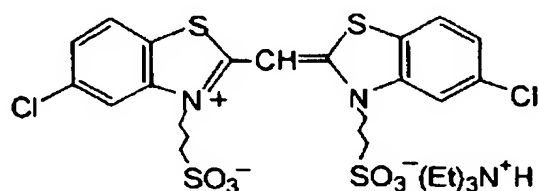
乳剤の製造法については特許第2878903号、特開平11-143002号、特開平11-143003号、特開平11-174612号、米国特許第5925508号、米国特許第5955253号、特開平11-327072号、米国特許第5989800号、特許第3005382号、特許第3014235号、欧州特許第04315858B1号、米国特許第6040127号、特許第3049647号、特許第3045622号、特許第3066692号、欧州特許第0563708B1号、特許第3091041号、特開2000-338620号、特開2001-83651号、特開2001-75213号、特開2001-100343号、米国特許第6251577B1号、欧州特許第0563701B1号、特開2001-281780号、米国特許出願公開2001/0036606A1号等の記載内容を基にした。

【化86】

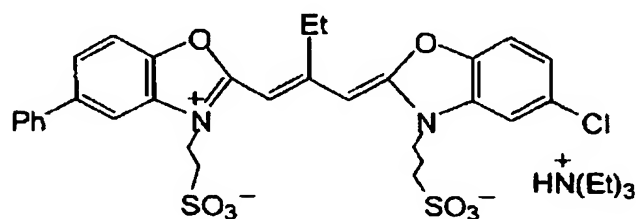
ExS-1



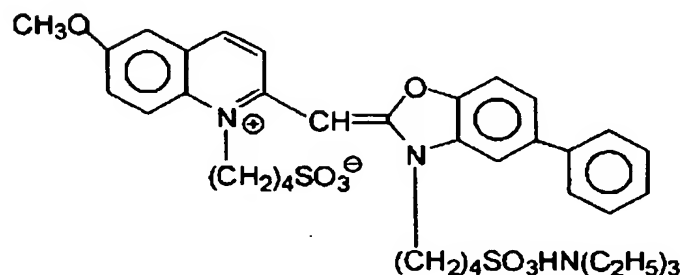
ExS-2



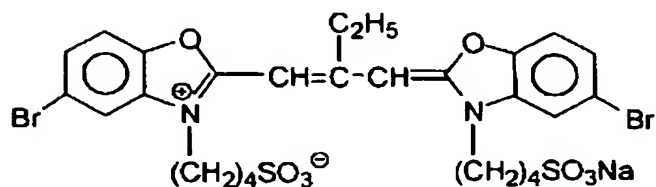
ExS-3



ExS-4



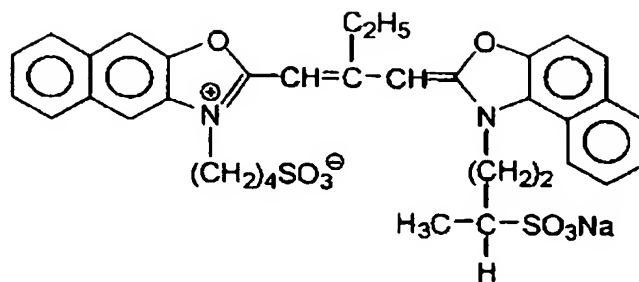
ExS-5



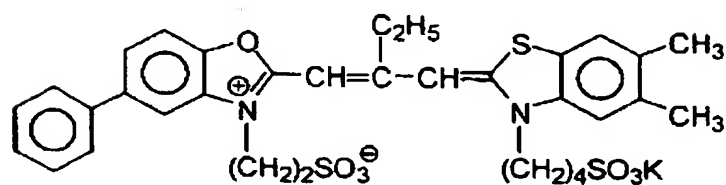
【0649】

【化87】

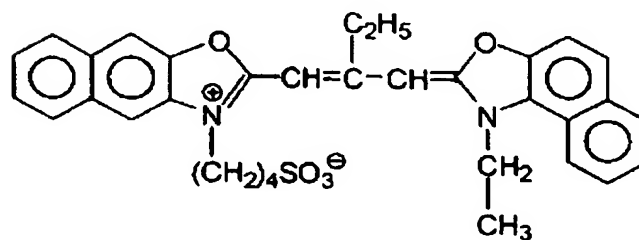
ExS-6



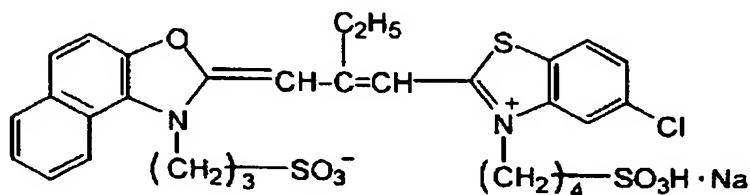
ExS-7



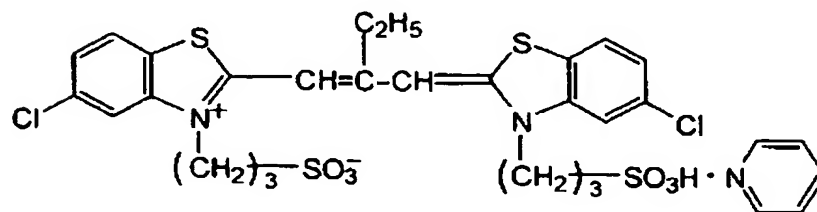
ExS-8



ExS-9



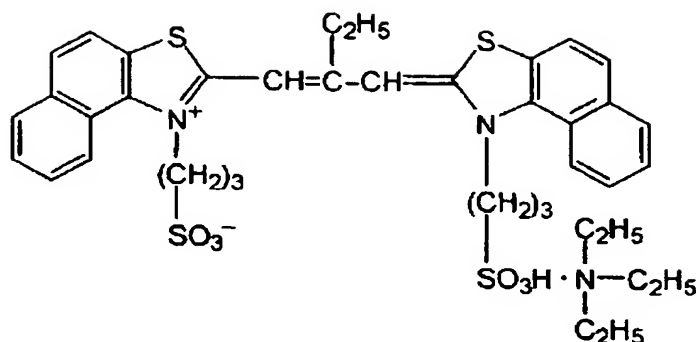
ExS-10



【0650】

【化 88】

ExS-11



【0651】

(有機固体分散染料の分散物の調製)

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-4を次の方法で分散した。即ち、水21.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700mLのポットミルに入れ、染料ExF-3を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44 μ mであった。

【0652】

油溶性染料ExF-2は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

【0653】

ExF-8の固体分散物を以下の方法で分散した。

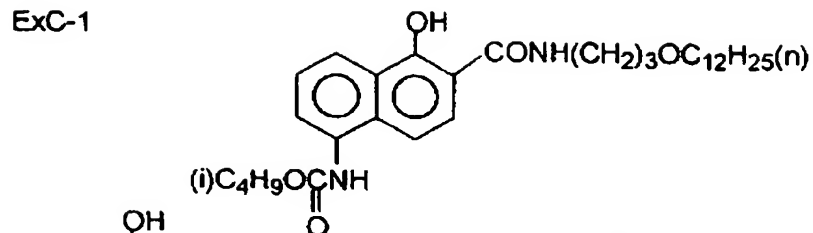
水を18%含むExF-8のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、ExF-8の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎した。平均粒径は0.45 μ mであった。

【0654】

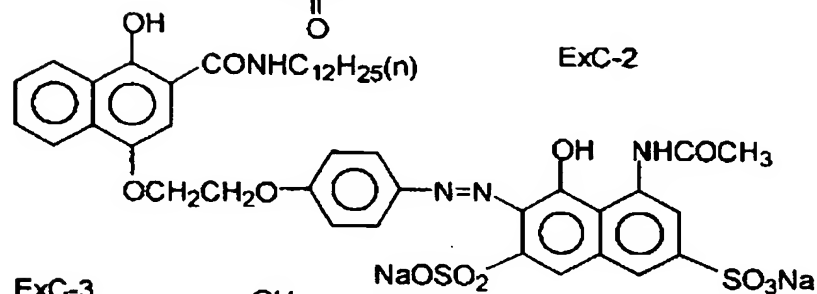
上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示す通りである。

【化 89】

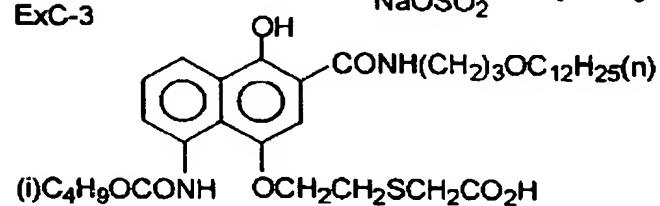
ExC-1



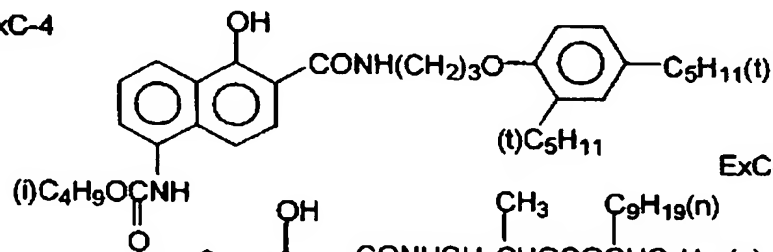
ExC-2



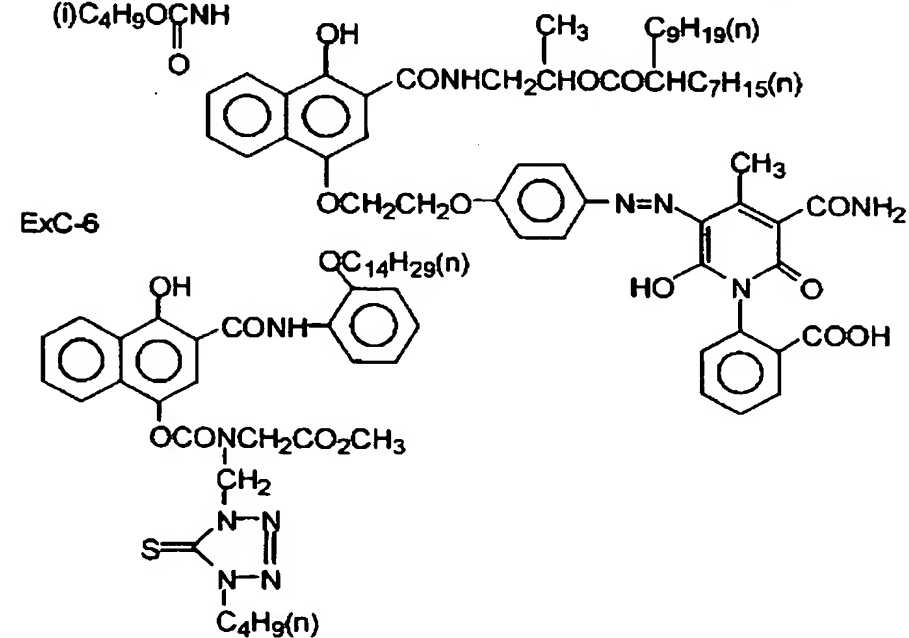
ExC-3



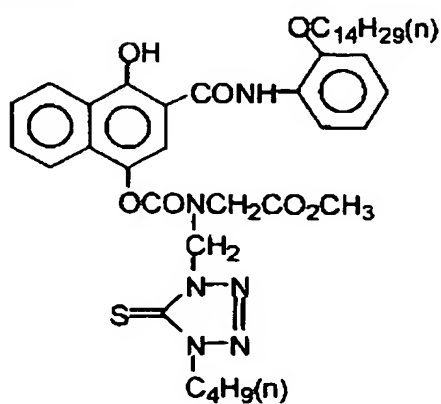
ExC-4



ExC-5



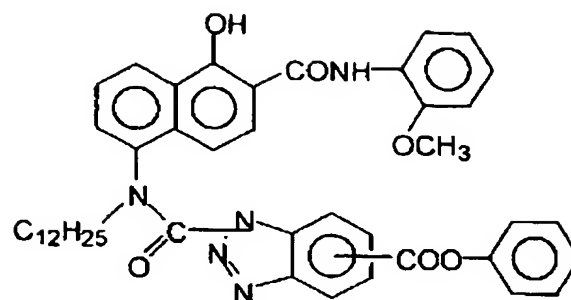
ExC-6



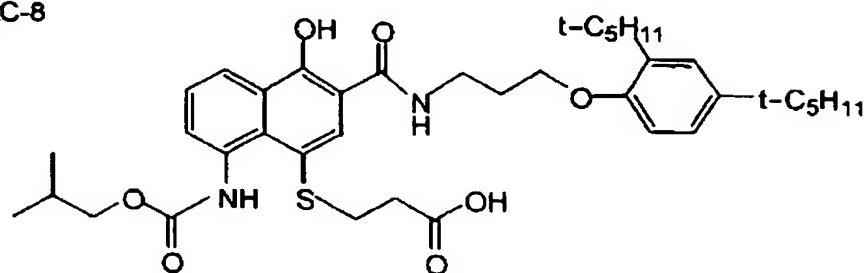
【0655】

【化 90】

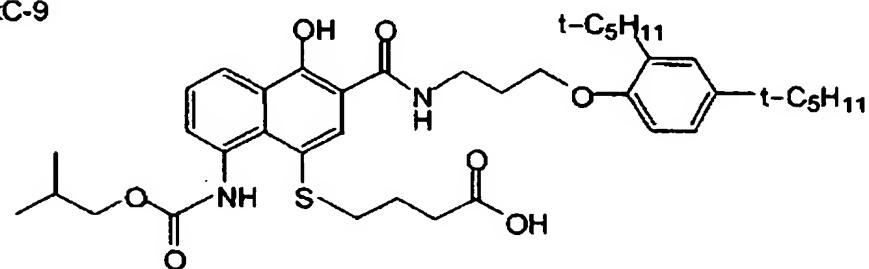
EXC-7



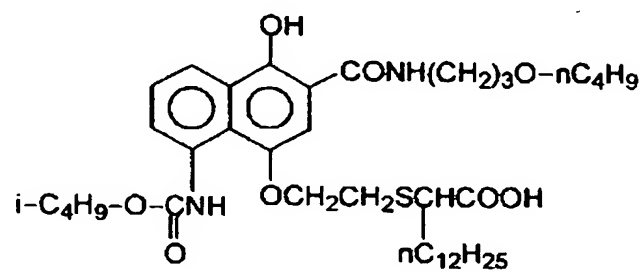
ExC-8



ExC-9

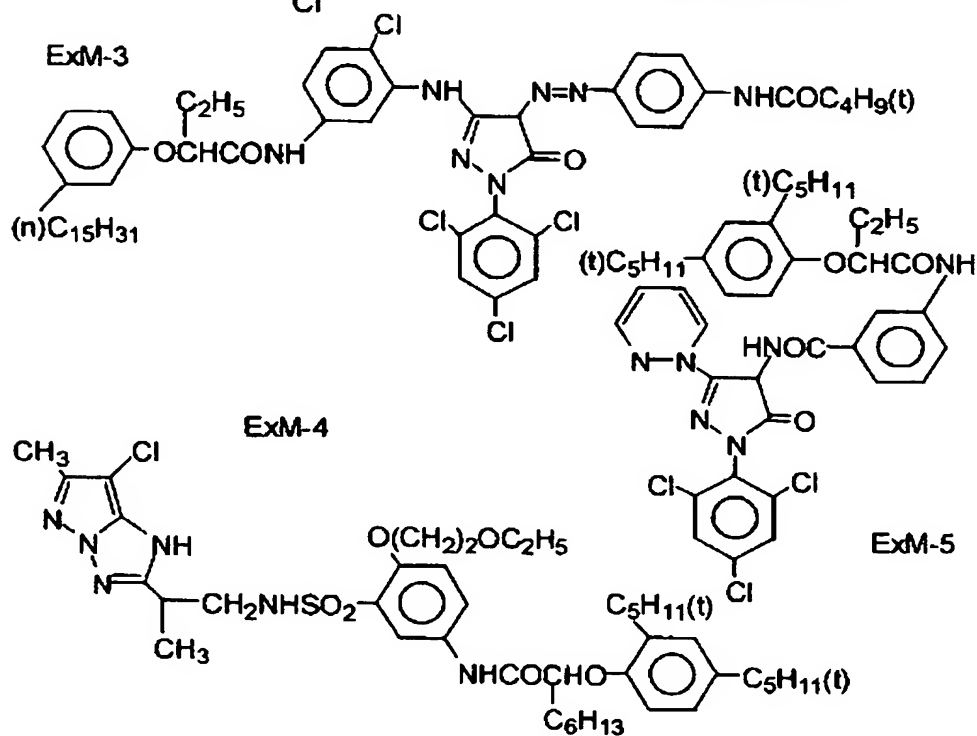
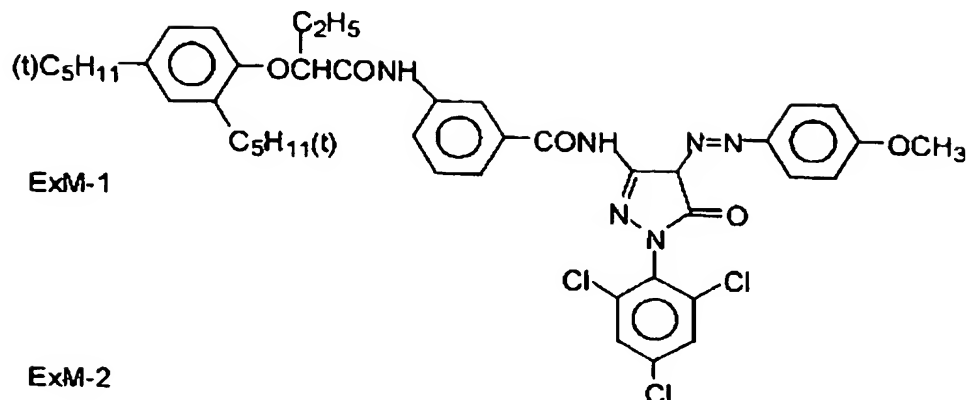


ExC-10



【0656】

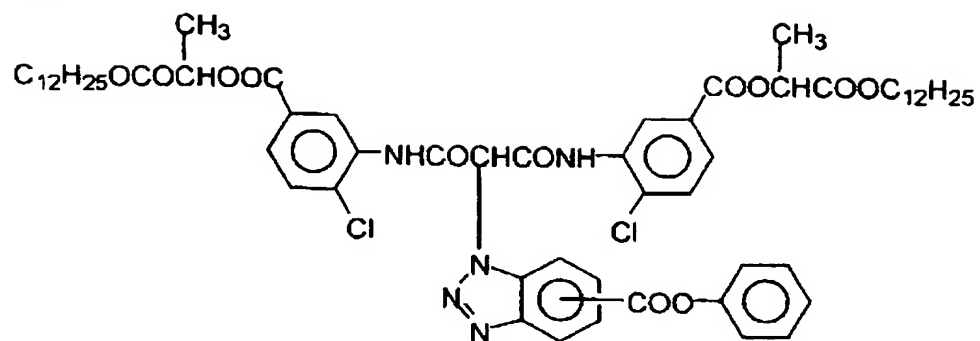
【化 9 1】



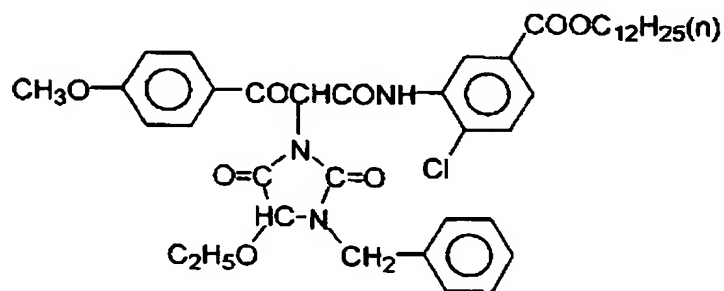
【0657】

【化 9 2】

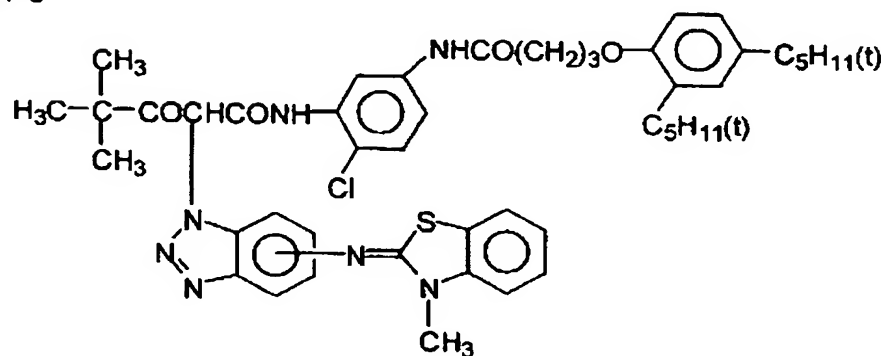
ExY-1



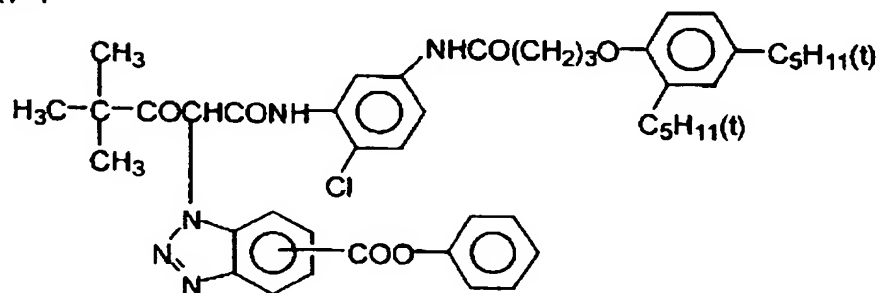
ExY-2



ExY-3



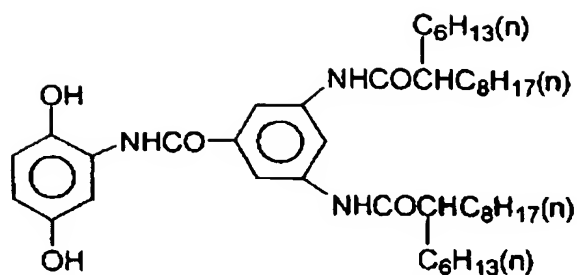
ExY-4



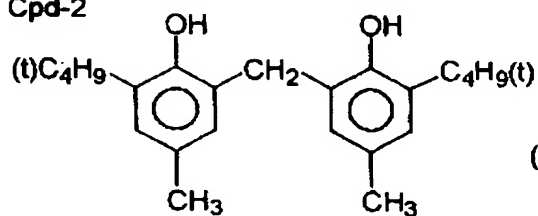
【 0 6 5 8 】

【化 9 3】

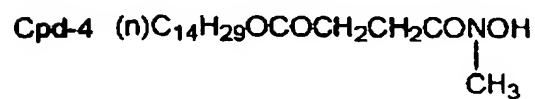
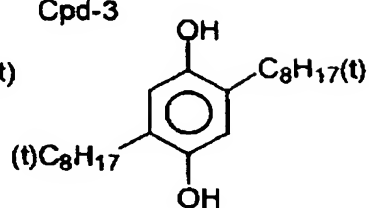
Cpd-1



Cpd-2

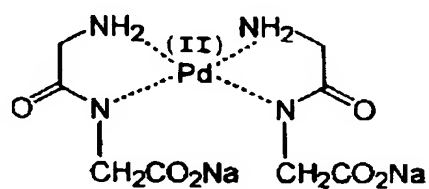
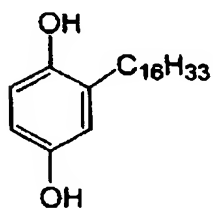


Cpd-3

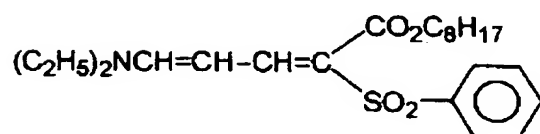


Cpd-6

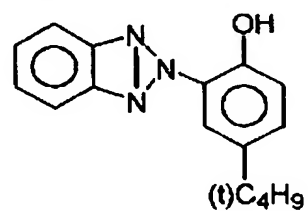
Cpd-5



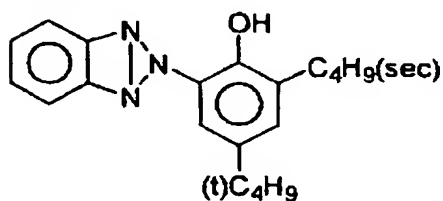
UV-1



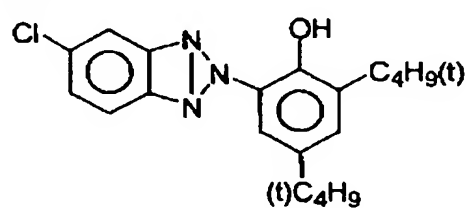
UV-2



UV-3



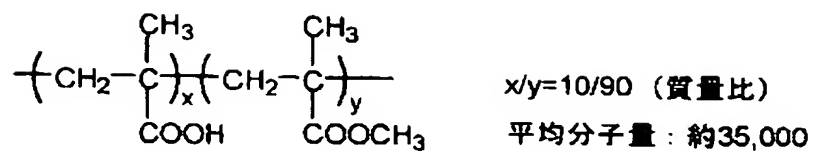
UV-4



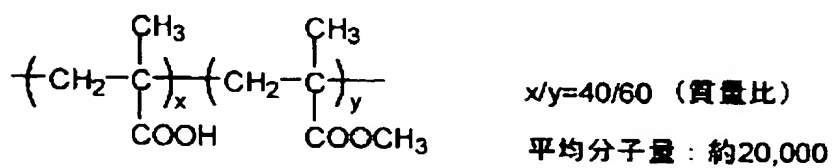
【 0 6 5 9 】

【化 9 4】

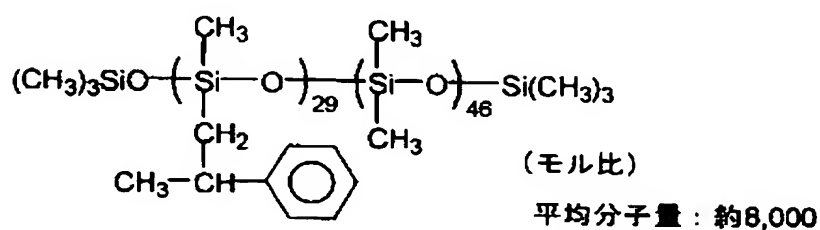
B-1



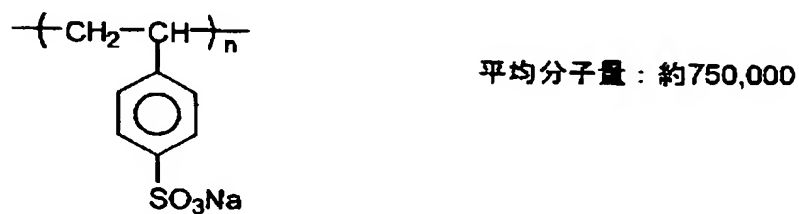
B-2



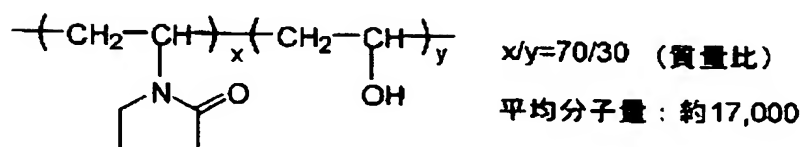
B-3



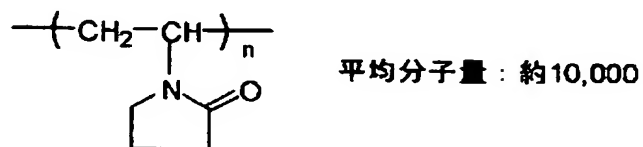
B-4



B-5



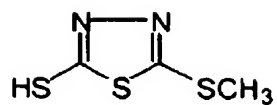
B-6



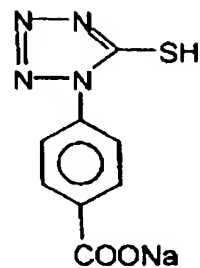
【0660】

【化 95】

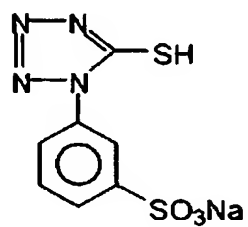
F-1



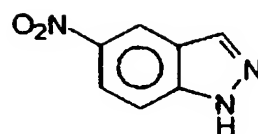
F-2



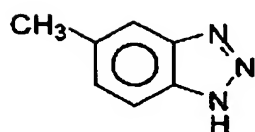
F-3



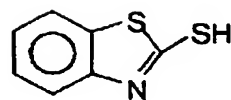
F-4



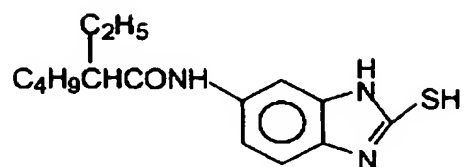
F-5



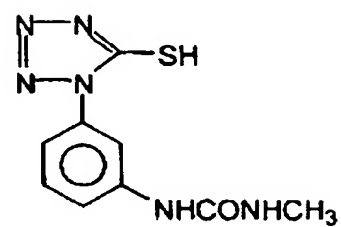
F-6



F-7



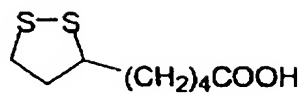
F-8



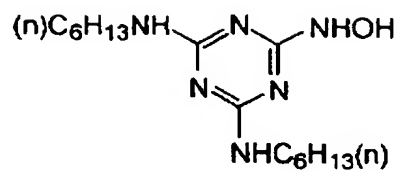
【0661】

【化 9 6】

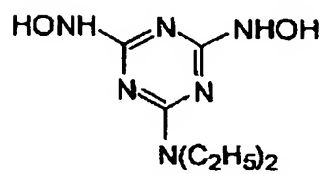
F-9



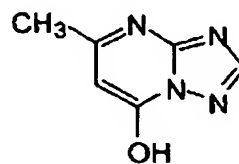
F-10



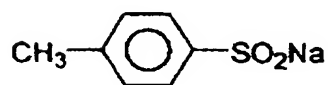
F-11



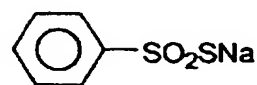
F-12



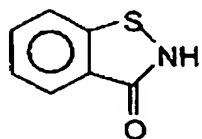
F-13



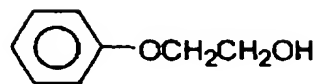
F-14



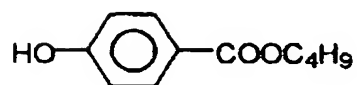
F-15



F-16

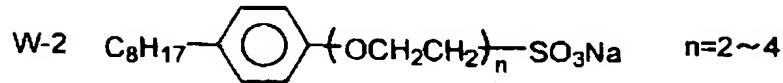
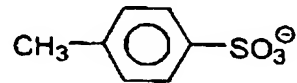
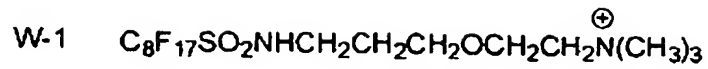


F-17

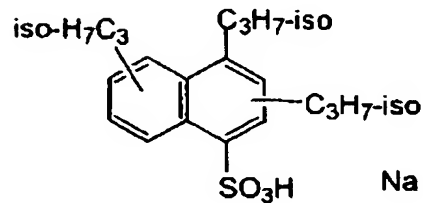


【 0 6 6 2】

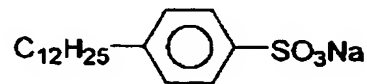
【化 97】



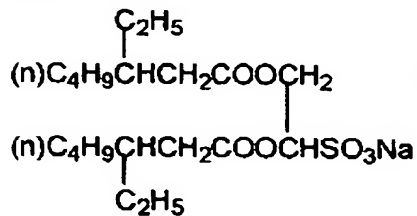
W-3



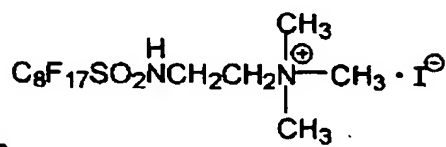
W-4



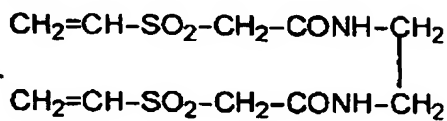
W-5



W-6

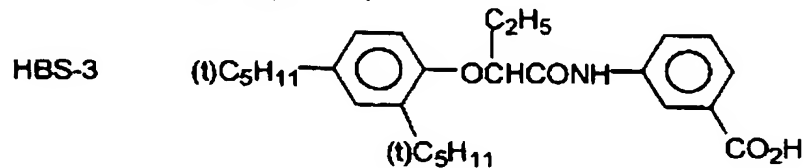


H-1



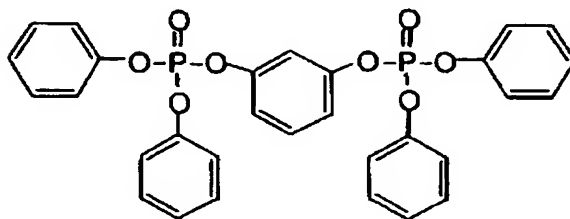
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

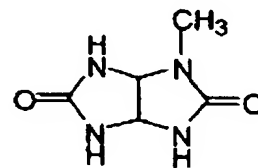


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

HBS-5



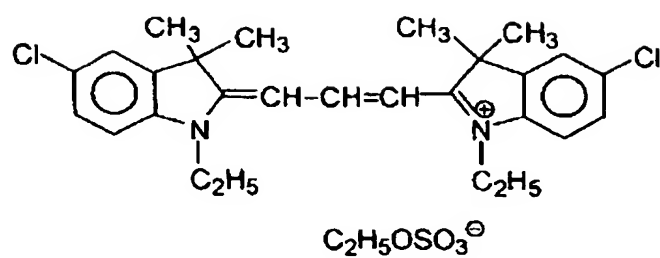
S-1



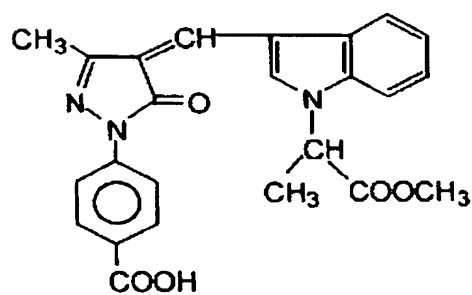
【0663】

【化 98】

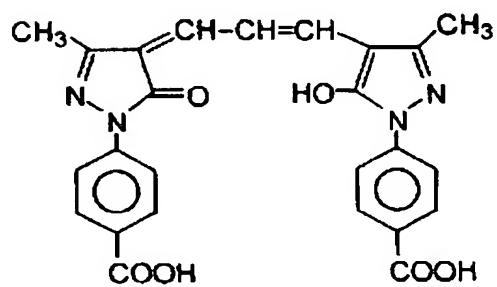
ExF-1



ExF-2



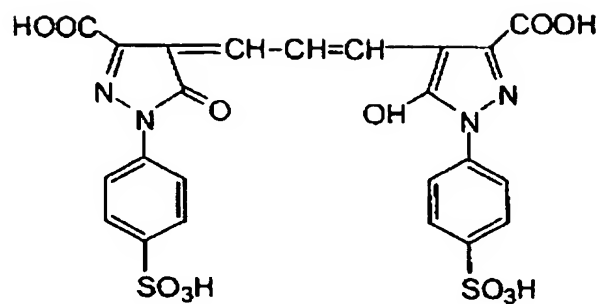
ExF-4



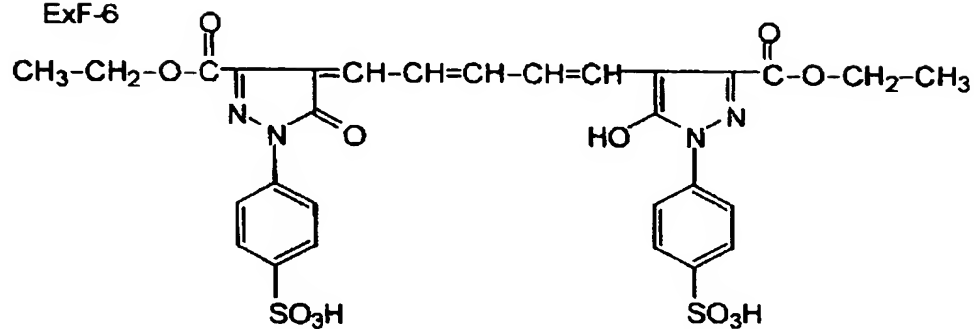
【0664】

【化 99】

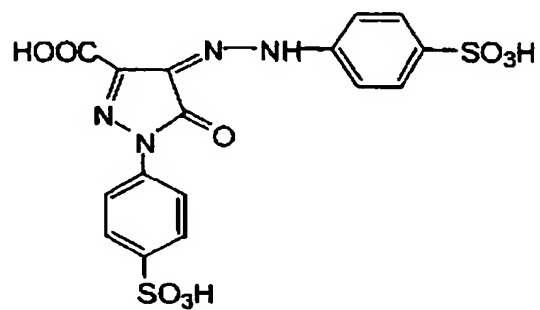
ExF-5



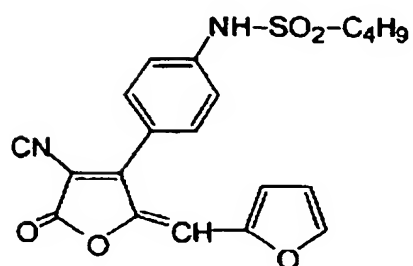
ExF-6



ExF-7



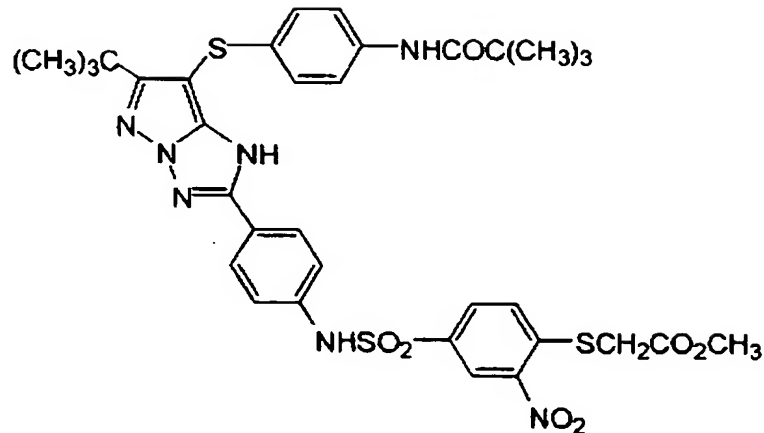
ExF-8



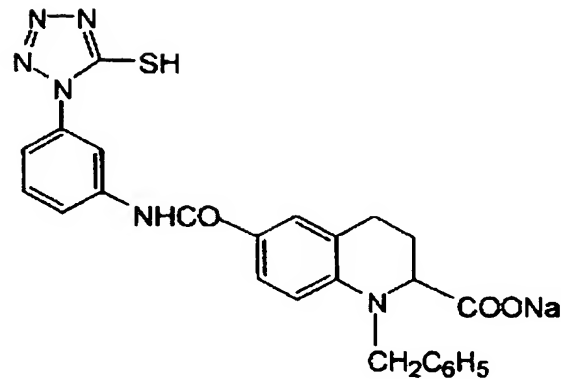
【0665】

【化100】

DA(93)



PE11



【0666】

本発明における特定写真感度の決定方法は、JIS K 7614-1981に準じたものであり、異なる点は、現像処理をセンシトメトリー用露光後30分以上6時間以内に完了させる点、及び現像処理を下記に示すフジカラー処理方法CN-16による点にある。その他は、実質的にJIS記載の測定方法と同一である。

下記に示した処理方法以外は、特開昭63-226650号公報に記載されている試験条件、露光、濃度測定、特定写真感度測定と同様の方法とした。

【0667】

現像は富士フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、すべて廃液タンクへ排出するように改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0668】

処理工程および処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 mL	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 °C	5m L	5L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8m L	5L
水 洗	30秒	38.0 °C	17m L	3L

安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15m L	3L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

補充量は感光材料 35 mm 幅 1. 1 m 当たり (24 毎撮り 1 本相当)

【0669】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35 mm 幅 1. 1 m 当たりそれぞれ 2. 5 mL、2. 0 mL、2. 0 mL であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm²、漂白液で 120 cm²、その他の処理液は約 100 cm² であった。

【0670】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3. 0	3. 0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0. 3	0. 3
亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	39. 0	39. 0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3
沃化カリウム	1. 3 mg	—
4-ヒドロキシー-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0. 05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4-〔N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ〕		
アニリン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10. 05	10. 18

【0671】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0

【0672】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 95 (容量比) 混合液

(pH 6. 8)

【0673】

(定着 (2))

	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240m L	720 m L

イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH〔アンモニア水、酢酸で調整〕	7.4	7.45

【0674】

(水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0675】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p	ートルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレンー	pーモノノニルフェニルエーテル	0.2
(平均重合度10)		
1, 2ー	ベンゾイソチアゾリンー3ーオン・ナトリウム	0.10
エチレンジアミン	四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4ー	トリアゾール	1.3
1, 4ー	ビス(1, 2, 4ートリアゾールー1ー イルメチル)ピペラジン	0.75
水を加えて		1.0 L
pH		8.5

【0676】

光学ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、前述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真感度の評価を行った。

また、保存性については、実施例1と同様に、前述の塗布試料を硬膜処理後、温度60℃、相対湿度60%の環境下で4日間保存した場合のカブリ濃度の上昇幅を比較することで行った。

【0677】

感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(第11層に乳剤EGA-1を用いた試料801の感度を100とした。)

保存性については、塗布試料保存時のカブリ濃度上昇幅を表示した。

結果を表10に示す。

【表 10】

表 10

試料 No.	第 11 層 の乳剤 No.	平均粒子円 相当径/平均 厚み(μm)	第 1 色素の 量(μl/銀 1μl)	第 2 色素の 量(μl/銀 1μl)	第 3 色素の 量(μl/銀 1μl)	7ミ/基修飾 ゼラチンの 比率(%)	その他の条件	相対 感度*1	保存時の カブリ 上昇*2	備考
801	EGA-1	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	なし	なし	なし	水洗は透析法 Ca なし	100	0.18	比較例
802	-2	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	なし	水洗は透析法 Ca なし	110	0.22	比較例
803	-3	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	6.08×10 ⁻⁴	6.08×10 ⁻⁴	なし	水洗は透析法 Ca なし	123	0.25	比較例
804	-4	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	なし	なし	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	100	0.18	比較例
805	-5	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	144	0.17	本発明
806	-6	2.4/0.2	6.08×10 ⁻⁴	6.08×10 ⁻⁴	6.08×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	186	0.18	本発明
807	EGB-1	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	なし	なし	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	126	0.21	比較例
808	-2	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	5.55×10 ⁻⁴	4.54×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	210	0.20	本発明
809	-3	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	5.04×10 ⁻⁴	5.04×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	214	0.19	本発明
810	-4	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	4.54×10 ⁻⁴	5.55×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は透析法 Ca なし	216	0.19	本発明
811	-5	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	なし	なし	11(7知化ゼラチン)	水洗は凝析沈降法 Ca なし	126	0.21	比較例
812	-13	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	なし	なし	11(7知化ゼラチン)	水洗は凝析沈降法 Ca 8.0×10 ⁻³ μl/銀 1 μl	126	0.20	比較例
813	-14	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	4.54×10 ⁻⁴	5.55×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は凝析沈降法 Ca なし	218	0.20	本発明
814	-17	3.1/0.12	1.01×10 ⁻³	4.54×10 ⁻⁴	5.55×10 ⁻⁴	11(7知化ゼラチン)	水洗は凝析沈降法 Ca 8.0×10 ⁻³ μl/銀 1 μl	240	0.19	本発明

*1: 試料 No. 801 の感度を 100 とした場合の相対感度

*2: 乳剤塗布試料を、温度 60℃ 相対湿度 60% 環境下で 4 日間保存した場合

【0678】

表 10 の結果より、ハロゲン化銀カラーネガ多層感光材料に本発明のハロゲン化銀乳剤を導入した場合にも、本発明の効果は、実施例 1 または 4 に示した結果と同様に顕著であった。

【 0 6 7 9 】

(実施例 9)

前記の実施例 8 と同様の比較を、特開平 7 - 9 2 6 0 1 号、同 1 1 - 1 6 0 8 2 8 号の各公報の実施例 1 に記載されたカラー反転感光材料の系、特開 2 0 0 0 - 2 8 4 4 4 2 号公報の実施例 1 に記載されたインスタント感光材料の系、特開平 8 - 1 2 2 9 5 4 号公報の実施例 1 に記載された X レイ感光材料の系、特開 2 0 0 0 - 1 2 2 2 0 6 号公報の実施例 5、特開 2 0 0 1 - 2 8 1 7 8 5 号公報の実施例 1、及び特開平 6 - 1 3 0 6 0 7 号公報の実施例 1 に記載された熱現像感光材料の系で評価して行った。その結果、実施例 8 と同様、本発明は優れた効果を示した。

【 0 6 8 0 】

[発明の効果]

本発明により、高感度でかつ保存カブリの小さいハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀感光材料を得ることが出来た。また、本発明のハロゲン化銀乳剤製造時の条件を本発明の推奨条件とすることで、乳剤溶解時、および冷蔵保存時の安定性が高い乳剤を得ることが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ保存時に発生するカブリの上昇が小さいハロゲン化銀乳剤、それを用いるハロゲン化銀感光材料及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 水、分散媒及びハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤において、前記分散媒にはアミノ基修飾ゼラチンが含まれており、かつ前記ハロゲン化銀粒子には、その表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀粒子が含まれることを特徴とする、ハロゲン化銀乳剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-318909
受付番号	50301501805
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 9 月 16 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	鈴江 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】	100108855
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】

100092196

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許
綜合法律事務所内

【氏名又は名称】

橋本 良郎

特願 2 0 0 3 - 3 1 8 9 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社